

**Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen  
Alkalimetallhalogeniden und deren Anwendung zur  
Herstellung poröser Polymermembranen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegt an der Fakultät für Chemie

der Universität Duisburg-Essen von

Sven Range

geboren in Hagen

Essen 2012

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2009 bis Dezember 2011 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Matthias Epple der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Epple  
2. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ulbricht  
Vorsitzender: Prof. Dr. Gebhard Haberhauer

Tag der Disputation: 21.06.2012

# **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND MOTIVATION .....</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHER TEIL .....</b>	<b>7</b>
2.1	Kolloidchemie .....	7
2.2	Membranen.....	10
2.3	Beschichtungsmethoden.....	14
2.3.1	Airbrush-Verfahren .....	14
2.3.2	Spin-Coating.....	16
2.3.3	Dip-Coating .....	18
2.4	Verwendete Analysenmethoden.....	19
2.4.1	Dynamische Lichtstreuung (DLS) .....	19
2.4.2	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	20
2.4.3	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	22
2.4.4	UV/Vis-Spektroskopie .....	24
2.4.5	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	25
2.4.6	Elementaranalyse (EA) .....	26
2.4.7	Thermogravimetrie (TG).....	27
<b>3</b>	<b>SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG NANOSKALIGER ALKALIMETALLHALOGENIDE .....</b>	<b>29</b>
3.1	Synthese und Charakterisierung der Caesiumhalogenide.....	29

3.1.1	Einführung.....	29
3.1.2	Caesiumfluorid - Ergebnisse und Diskussion .....	36
3.1.3	Caesiumchlorid - Ergebnisse und Diskussion.....	58
3.1.4	Zusammenfassung.....	65
3.2	Synthese und Charakterisierung von nanoskaligem Natriumchlorid.....	66
3.2.1	Einführung.....	66
3.2.2	Ergebnisse und Diskussion .....	70
3.2.2.1	Natriumchloridpartikel als Template für die Herstellung poröser Membranen .....	70
3.2.2.2	Natriumchloridpartikel für die kalorimetrischen Messungen .....	81
3.2.3	Zusammenfassung.....	86
3.3	Bestimmung der Lösungsenthalpie von nanoskaligem Natriumchlorid.....	87
3.3.1	Einführung.....	87
3.3.2	Kalorimetrische Messungen an Natriumchlorid - Ergebnisse und Diskussion.....	90
3.3.3	Zusammenfassung.....	98
<b>4</b>	<b>HERSTELLUNG PORÖSER POLYMERMEMBRANEN .....</b>	<b>99</b>
4.1	Einführung.....	99
4.2	Herstellung poröser Polymermembranen durch pneumatische Zerstäubung mit der Airbrush-Pistole .....	104
4.3	Herstellung poröser Polymermembranen durch Spin-Coating .....	108
4.4	Herstellung poröser Polymermembranen durch Dip-Coating .....	113



4.4.1	Herstellung poröser PDLLA-Membranen .....	115
4.4.2	Herstellung poröser PSU-Membranen .....	125
4.5	Diffusionsexperimente .....	128
4.5.1	Diffusionsexperimente an PDLLA-Membranen.....	131
4.5.2	Diffusionsexperimente an PSU-Membranen .....	136
4.6	Zusammenfassung .....	139
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>142</b>
<b>6</b>	<b>BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE .....</b>	<b>145</b>
6.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	145
6.2	Verwendete Geräte .....	145
6.3	Benutzte Chemikalien .....	148
6.4	Synthese der Edukte .....	149
6.4.1	Caesiumdiethylmalonat.....	149
6.4.2	Natriumdiethylmalonat.....	150
6.4.3	Trimethylsilylfluorid .....	151
6.4.4	Benzylfluorid.....	151
6.5	Synthese der Alkalimetallhalogenide.....	152
6.5.1	Caesiumfluorid .....	152
6.5.2	Caesiumchlorid.....	153
6.5.3	Natriumchlorid für die kalorimetrischen Messungen .....	154
6.5.4	Natriumchlorid-Template.....	155

6.6	Kalorimetrische Messungen.....	156
6.7	Herstellung der Membranen.....	157
6.7.1	Airbrush-Verfahren .....	157
6.7.2	Spin-Coating.....	158
6.7.3	Dip-Coating .....	158
6.8	Diffusionsexperimente .....	158
6.9	Messdaten.....	159
6.9.1	Lösungsenthalpie.....	159
6.9.2	Diffusionskoeffizienten.....	161
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>164</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>174</b>
8.1	Abkürzungen .....	174
8.2	Publikationen.....	176
8.3	Lebenslauf .....	178
	<b>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG.....</b>	<b>182</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>183</b>

## **1 Einleitung und Motivation**

Nano! Dieses Wort ist in der heutigen Zeit fast jedem bekannt, jedoch die Wenigsten wissen, was sich dahinter verbirgt. Die Übersetzung des aus dem Griechischen stammenden Wortes lautet „Zwerg“ und gibt einen Hinweis auf die metrischen Dimensionen, um die es sich handelt. Die Forschung, die sich mit Materialien im nanoskaligen Bereich ( $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ) beschäftigt, wird als Nanowissenschaft bezeichnet und hat in der letzten Dekade stark an Aufmerksamkeit gewonnen. Einen Eindruck von dem weltweiten, wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesse an diesem Forschungsgebiet spiegelt sich in der Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der Nanowissenschaften in einschlägigen Literaturdatenbanken wieder. So sind bis zum Jahre 2000 insgesamt etwa 5.000, bis zum Jahre 2011 aber bereits über 70.000 Publikationen zu diesem Thema veröffentlicht worden.

Woher stammt dieses große Interesse an den neuen Nanomaterialien und wo liegen die Vorteile zu den Makromaterialien? Die Antworten darauf können mit dem sogenannten „Nano-Effekt“ gegeben werden.<sup>[1]</sup> Im Verhältnis zu Masse und Volumen haben Nanopartikel eine sehr viel größere Oberfläche als Makropartikel. Wird ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm und einer Oberfläche von  $6\text{ cm}^2$  in Würfel mit 1 nm Kantenlänge aufgeteilt, so resultieren  $10^{21}$  Würfel mit einer Gesamtoberfläche von  $6000\text{ m}^2$ . Dabei haben sich Masse und Volumen des Materials nicht geändert. Durch die entstehende Dominanz der Oberflächeneigenschaften von Nanopartikeln weisen sie völlig neue Eigenschaften auf, welche zu ungewöhnlichen elektronischen,<sup>[2-5]</sup> magnetischen<sup>[6-8]</sup> und optischen<sup>[9-11]</sup> Eigenschaften führen. Dispersionen von Goldnanopartikeln sind rot,<sup>[12]</sup> und das als Weißpigment bekannte inerte Titandioxid wirkt in nanoskaligem Zustand photokatalytisch.<sup>[13]</sup> Nanomaterialien haben schon längst Einfluss auf unser Leben genommen. So existieren

selbstreinigende Oberflächen (Lotus-Effekt),<sup>[14]</sup> Fassaden aus Nanokompositen, nanobeschichtete Keramikoberflächen („easy-to-clean“-Effekt)<sup>[15]</sup> und jede Menge mehr. Aufgrund der Nachfrage und dem Bedarf an immer neueren und besseren Nanomaterialien wird die Entwicklung und Forschung diesbezüglich noch lange im Fokus der Forschung stehen.

Die Motivation dieser Arbeit liegt in der Synthese, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Alkalimetallhalogenide. Zur Synthese der Alkalimetallhalogenide soll über eine Salzeliminierungsreaktion versucht werden, nanoskalige Partikel herzustellen. Im weiteren Verlauf sollen deren Anwendungsmöglichkeiten in der Synthesechemie, zu kalorimetrischen Messungen und als Porogen für die Herstellung poröser Materialien untersucht werden. Kapitel 3 behandelt die Synthese und Charakterisierung von Caesiumfluorid, Caesiumchlorid und Natriumchlorid. Dabei soll die Reaktivität des synthetisierten Caesiumfluorids anhand der Methylierung von Phenol untersucht werden. Die synthetisierten nanoskaligen Natriumchloridpartikel sollen zur Bestimmung der partikelgrößenabhängigen Lösungsenthalpie eingesetzt werden. Die so gewonnenen Daten sollen mit kommerziell erhältlichen Referenzproben verglichen werden. Ein weiteres Ziel ist es, maßgeschneiderte Polymermembranen zur Trennung von Stoffgemischen zur Verfügung zu stellen (Kapitel 4). Dazu sollen die in Kapitel 3 hergestellten Natriumchloridpartikel als Porogen eingesetzt und die so erhaltenen Membranen bezüglich Trenneigenschaften untersucht werden.

## 2 Theoretischer Teil

### 2.1 Kolloidchemie

Allgemein formuliert bedeutet der Begriff „Kolloid“ eine Dispersion, in der dispergierte Teilchen fein verteilt in einem Medium vorliegen und nach DÖRFLER<sup>[16]</sup> eine Größe von 1 nm bis 500 nm aufweisen.

Tabelle 2-1: Beispiele kolloidaler Systeme<sup>[17]</sup>

Klasse	Disperse Phase	Dispersionsmittel	Beispiel
Sole (fest)	fest	fest	Steinsalz
Suspensionen	fest	flüssig	Farben, Lacke
Aerosole (fest)	fest	gasförmig	Rauch, Staub
Emulsionen (fest)	flüssig	fest	Milchquarz, Perlen
Emulsionen	flüssig	flüssig	Butter, Milch
Aerosole (flüssig)	flüssig	gasförmig	Haarspray, Nebel
Schäume (fest)	gasförmig	fest	Polystyrol
Schäume (flüssig)	gasförmig	flüssig	Seifenschaum

Kolloide zeichnen sich gegenüber den Makrostrukturen, dem sogenannten Bulkmaterial, durch ihre große spezifische Oberfläche aus. Daraus resultiert eine Dominanz der Oberflächeneigenschaften gegenüber den Eigenschaften des Bulkmaterials.<sup>[16, 18]</sup> Aufgrund der thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften lassen sich kolloidale Systeme in Dispersionskolloide, Molekülkolloide und Assoziationsmoleküle (Mizellkolloide) einteilen. Die Einteilung wurde von STAUDINGER vorgeschlagen und hat noch heute Bestand.<sup>[19]</sup> Abbildung 2-1 zeigt eine vereinfachte schematische Darstellung der aufgeführten unterschiedlichen Kolloide.

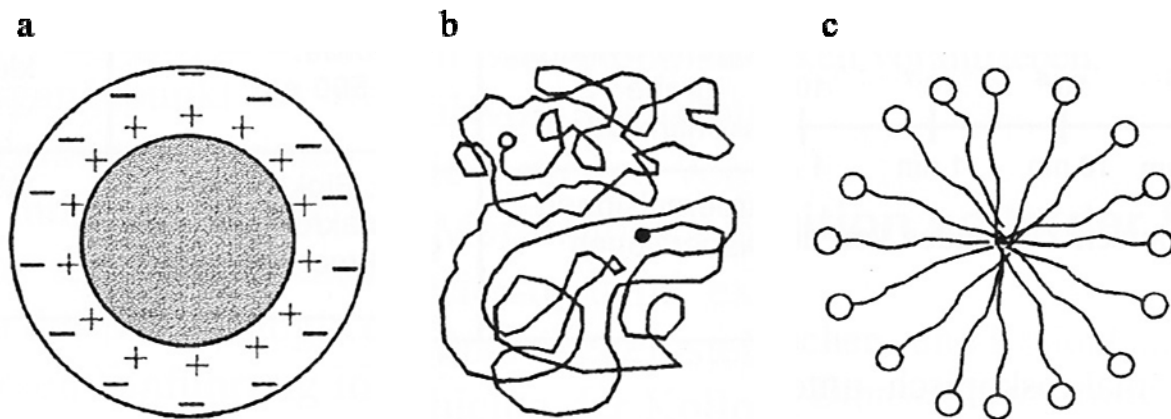


Abbildung 2-1: Strukturschema eines a) Dispersionskolloids, b) Molekülkolloids und c) Mizellkolloids<sup>[16]</sup>

Im Gegensatz zu den thermodynamisch instabilen, hydrophoben Dispersionskolloiden bilden Molekülkolloide thermodynamisch stabile hydrophile Systeme. Molekülkolloide werden aus Makromolekülen wie zum Beispiel Proteinen und Polysacchariden gebildet, welche aus durchschnittlich  $10^3$  bis  $10^9$  kovalent gebundenen Atomen bestehen. Die Mizellkolloide, zu denen die Suspensoide und Emulsoide zählen, sind analog zu den Molekülkolloiden hydrophil und thermodynamisch stabil. Wird die Konzentration der Kolloide im Dispersionsmedium erhöht, so erfolgt eine reversibel ablaufende Zusammenlagerung zu sogenannten Aggregaten und die Bildung von Mizellen in kolloidalen Dimensionen.<sup>[16, 19]</sup>

Nanopartikel und Nanomaterialien haben ein breites Spektrum von Anwendungsbereichen und stehen im Mittelpunkt der Arbeit vieler Forschungsgruppen.<sup>[20]</sup> Aufgrund der größenabhängigen Partikeleigenschaften ist eine gezielte Synthese der Nanopartikel mit definierten Reaktionsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Für den Aufbau nanopartikulärer Systeme können grundsätzlich zwei unterschiedliche Methoden herangezogen werden: zum einen die *Top-Down*-Methode und zum anderen die *Bottom-Up*-Methode (Abbildung 2-2).<sup>[21, 22]</sup>

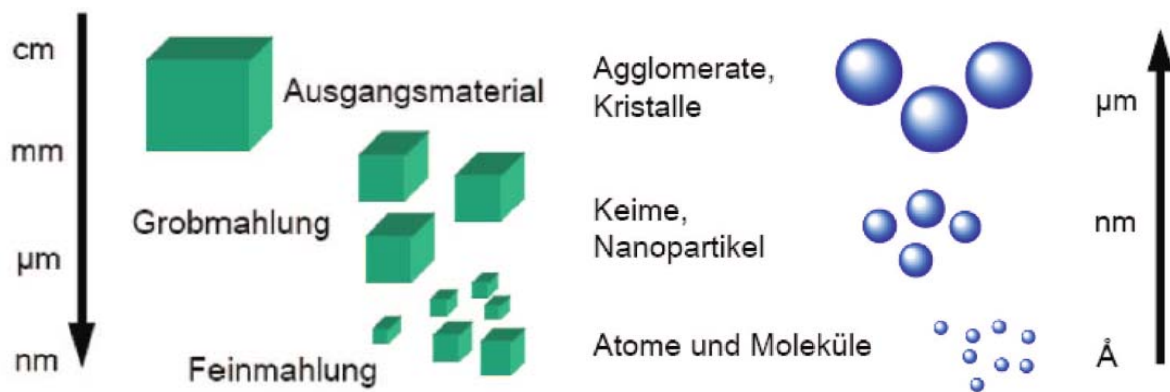


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung unterschiedlicher Methoden zum Aufbau von nanopartikulären Systeme; links: *Top-Down*-Methode, rechts: *Bottom-Up*-Methode<sup>[23]</sup>

Bei der *Top-Down*-Methode wird das makroskopische Ausgangsmaterial einem mechanischen, physikalischen Mahlprozess unterworfen und somit zerkleinert. Die Nachteile dieser Methode liegen in der resultierenden breiten Partikelgrößenverteilung sowie in dem Verlust der Kontrolle über die Form der entstehenden Teilchen.

Bei der *Bottom-Up*-Methode erfolgt der Aufbau der kolloidalen Systeme aus der atomaren Ebene heraus. Hierbei werden komplexe Strukturen gezielt aus Atomen und Molekülen aufgebaut. Diese Methode ermöglicht eine gezielte Kontrolle von Partikelgröße, Partikelform und Partikelgrößenverteilung. Die Auswahl des chemisch-physikalischen Herstellungsverfahrens für die Nanopartikel richtet sich nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung und den benötigten Eigenschaften.<sup>[23]</sup>

Die Stabilität von Kolloiden wird durch die DLVO-Theorie (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY, OVERBEEK) beschrieben. Die dispergierten Partikel bilden aufgrund von adsorbierten negativen oder positiven Ladungen von Lösungsmittelmolekülen eine negative oder positive Oberflächenladung aus, die durch Anlagerung von entsprechenden Gegenionen kompensiert wird. Diese

elektrostatische Doppelschicht ist Grundlage der repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln im Dispersionsmedium. Die Summe der wirkenden Kräfte bestimmt die Stabilität der Partikel untereinander und somit der Dispersion als Ganzes.

Aufgrund der großen Oberflächenenergie von Nanopartikeln neigen diese im dispergierten Zustand zur Agglomeration. Dieses auch als Alterung bezeichnete Verhalten ist auf den Energiegewinn bei der Verringerung der spezifischen Oberfläche während der Agglomeration zurückzuführen.<sup>[14]</sup> Der Alterungsvorgang von dispergierten Teilchen kann durch die Zugabe von Elektrolyten oder durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Bei der Zugabe von Elektrolyten wird die von den dispergierten Kolloiden gebildete elektrostatische Doppelschicht zerstört und so die abstoßenden Kräfte vermindert. Eine Erhöhung der Temperatur hat zur Folge, dass sich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung die Partikelzusammenstöße erhöhen und somit der Alterungsprozess beschleunigt wird.

Der Alterungsprozesses kann durch sterische und elektrostatische Stabilisierung aufgehalten werden.<sup>[24]</sup> Die Herstellung von stabilen Kolloiddispersionen kann, zum Beispiel durch Funktionalisierung der Partikel mit geeigneten Polymeren erfolgen.<sup>[25]</sup> Werden neutrale Polymere zur sterischen Stabilisierung verwendet, so können sich die Polymerhüllen nicht mehr ineinander schieben und verhindern so ein Agglomerieren. Die Verwendung von geladenen Polymeren zur elektrostatischen Stabilisierung führt zu einer Ladung an der Partikeloberfläche; aufgrund dessen wird die Abstoßung verstärkt und ein Agglomerieren verhindert.

## **2.2 Membranen**

Bei Membranen handelt es sich um semipermeable selektive Barrieren zwischen zwei nicht im Gleichgewicht stehenden Phasen unterschiedlicher



Konzentration.<sup>[26]</sup> Die Membranen lassen sich nach Herkunft, Eigenschaft und Werkstoffen klassifizieren (Abbildung 2-3).<sup>[27]</sup>

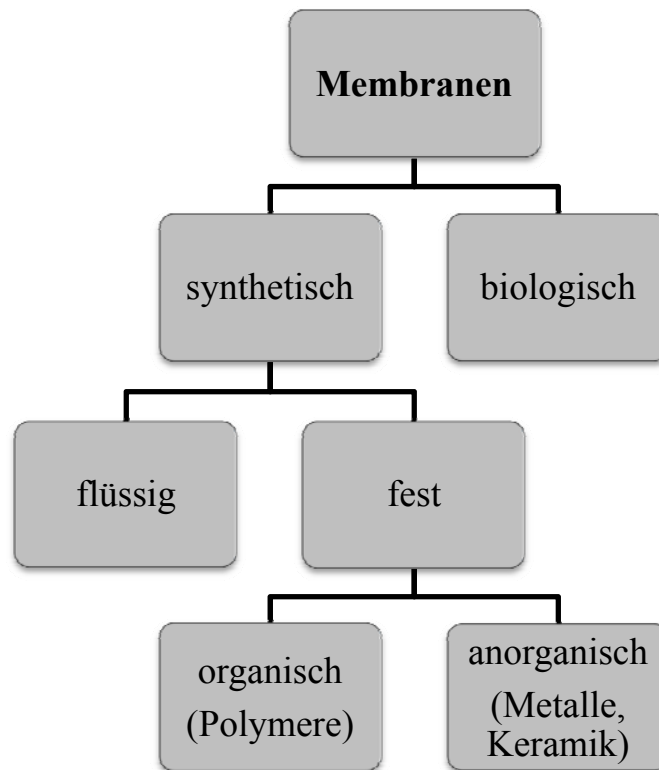


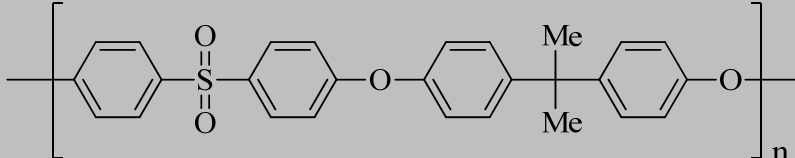
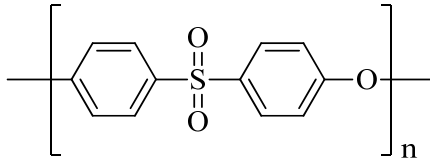
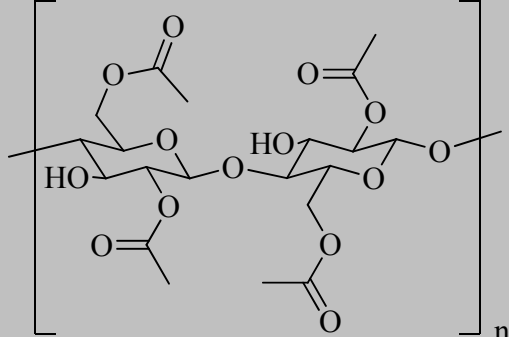
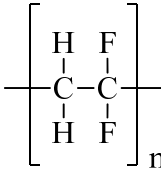
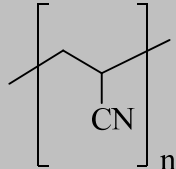
Abbildung 2-3: Klassifizierung von Membranen nach Herkunft und Werkstoffen

Die erste Unterteilung erfolgt in biologische und synthetische Membranen. Biologische Membranen sind essentiell für das Leben und erfüllen spezielle Transportaufgaben. Die etwa 8 nm dicke selbstorganisierende Lipid-Doppelschicht regelt den Stoffaustausch und wahrt die Integrität der Zelle.<sup>[28-30]</sup> Aufgrund der hohen Selektivität und den guten Transporteigenschaften der biologischen Membranen, dienen diese immer noch als Maßstab für die synthetisierten Membranen. Eine weitere Einteilung erfolgt bei den synthetischen Membranen in flüssige und feste Membranen. Letztere werden aus anorganischen oder organischen Materialien hergestellt.

Die organischen Polymermembranen sind aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften weit verbreitet.<sup>[31]</sup> Die ersten ab 1920 in Deutschland

kommerziell hergestellten Polymermembranen von der Firma Sartorius fanden wegen ihrer geringen Flüsse anfänglich nur eine kleine Nische an Anwendungen. Die wichtigsten Vertreter der Membranpolymere sind Polysulfon (PSU), Polyethersulfon (PESU), Cellulosetriacetat (CTA), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polyacrylnitril (PAN).<sup>[32]</sup> Tabelle 2-2 zeigt die jeweiligen Polymerstrukturen.

Tabelle 2-2: Häufig verwendete organische Polymerverbindungen zur Herstellung von Polymermembranen

Polymer	Polymerstruktur
Polysulfon (PSU)	
Polyethersulfon (PESU)	
Cellulosetriacetat (CTA)	
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	
Polyacrylnitril (PAN)	

Bei der Verwendung der Membranpolymere muss deren Anwendungsgebiet beachtet werden. Wichtige Auswahlkriterien sind Temperatur-, pH- und Lösungsmittelbeständigkeit. Die größte Anwendung kommt aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften den Polysulfonen zu. Polysulfone sind im gesamten pH-Bereich stabil und haben hervorragende thermodynamische und mechanische Eigenschaften.<sup>[33]</sup> Abbildung 2-4 gibt eine allgemeine Übersicht über Herstellung und Anwendung verschiedener Membrantypen in Abhängigkeit von ihrer Geometrie und Struktur.

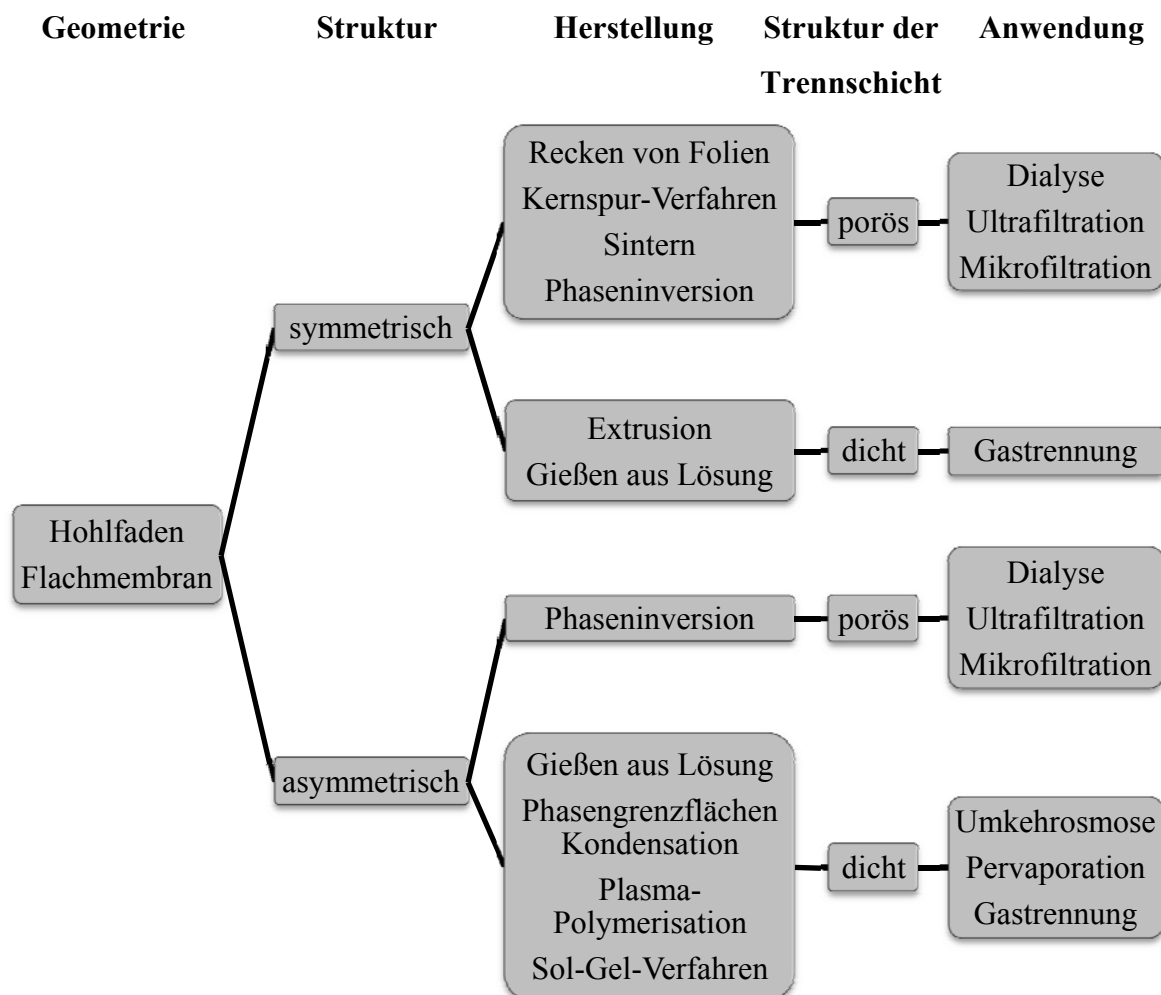


Abbildung 2-4: Übersicht über die verschiedenen Membrantypen und ihre Anwendung<sup>[32]</sup>

Asymmetrischen Membranen bestehen aus einer trennaktiven Hülle mit Poren und einer offenporigen Stützschrift die keinen Einfluss auf den Trennprozess hat. Symmetrische Membranen sind dagegen offenporige bei denen die Porenweite innerhalb der Membran nicht variiert.

Neben den in Abbildung 2-4 aufgeführten Herstellungsmethoden gibt es noch weitere Möglichkeiten, Membranen herzustellen. Dazu werden geeignete Substrate mit einer Polymer-Templat-Dispersion beschichtet. Nach dem Aushärten des Polymers und dem Herauslösen des Templates werden poröse permeable Materialien erhalten. Dabei bezieht sich der Begriff porös allgemein auf Membranen mit mikroskopisch sichtbaren Poren von größer 2 nm und unterscheiden sich dadurch von dichten Membranen.<sup>[27, 34]</sup>

## **2.3 Beschichtungsmethoden**

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit zur Herstellung von Membranen verwendeten Beschichtungsmethoden erläutert. Dabei ist zu erwähnen, dass für alle eingesetzten Methoden die verwendeten Dispersionen eine gewisse kolloidale Stabilität aufweisen müssen. Ohne diese ist eine gleichmäßige reproduzierbare Beschichtung der Substrate nicht möglich. Dabei hängt die Stabilität der Dispersion im Wesentlichen von den Wechselwirkungen der Phasen untereinander sowie von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Komponenten, ab.<sup>[24]</sup>

### **2.3.1 Airbrush-Verfahren**

Das Airbrush-Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen ist eine relativ junge Technik, die eine Folge der schon vor über 100 Jahre entwickelten Spraytechnik ist. Die Spraytechnik ist das Resultat der Herstellung neuer, schnell trocknender und dünnflüssiger Lacke für die Automobilindustrie. Die neuen Lacke erforderten in den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts die (Weiter-)

Entwicklung der Spraytechnik, da die Lacke zu dünnflüssig waren und zu schnell trockneten, um sie auf gängige Weise mit einem Pinsel aufzutragen. Das Airbrush-Verfahren bedient sich im Prinzip eines pneumatischen Zerstäubers mit Druckstrahl-Düse, der aus Handhabungsgründen pistolenähnlich gebaut ist (Abbildung 2-5).

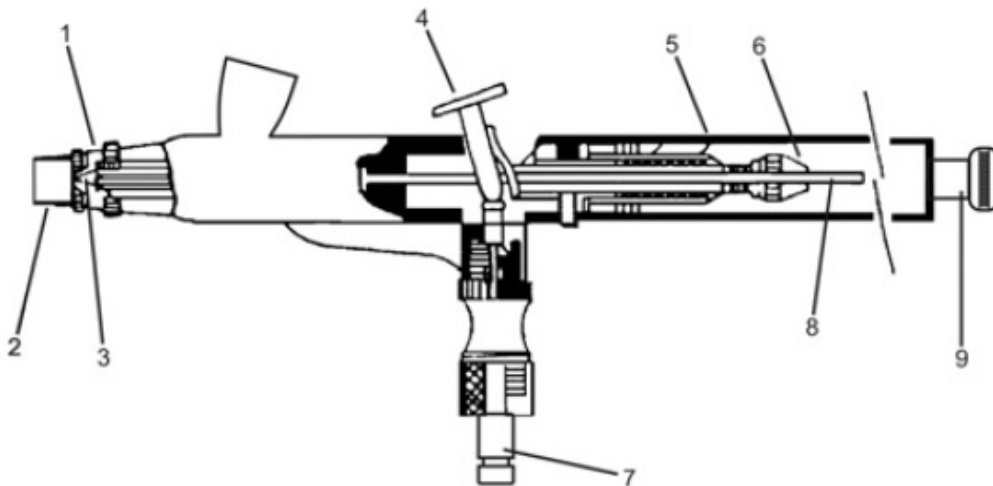


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des technischen Aufbaus der verwendeten Airbrush-Pistole, 1) Düsenabdeckung, 2) Nadelabdeckung, 3) Sprühdüse, 4) Betätigungshebel, 5) Kappe, 6) Nadeleinstellschraube, 7) Schlauchanschluss, 8) Nadel, 9) Einstellschraube<sup>[35]</sup>

Die stetige Weiterentwicklung der Zerstäubungsmethoden erlaubt heutzutage die Aerosolherstellung mit Tropfengrößen im Mikrometerbereich.<sup>[36]</sup> Dabei werden die Aerosole durch Zerstäubung mit Luft oder einem Gas bei erhöhtem Druck (pneumatisch) generiert. So entstehen in Abhängigkeit der verwendeten Zerstäuberdüsen verschiedene Spraygeometrien, wie zum Beispiel flache oder konische Sprayformen. Die Abbildung 2-6 zeigt schematisch Beispiele für verschiedene Zerstäubertypen.

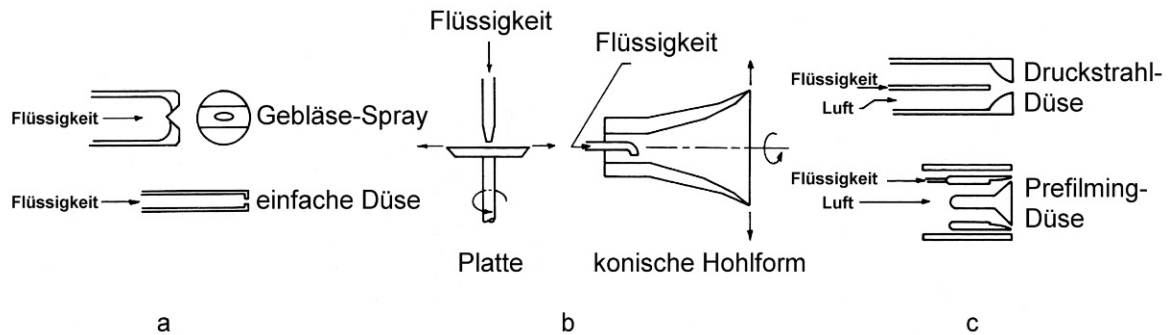


Abbildung 2-6: Unterschiedliche Zerstäubertypen: a) Druckzerstäuber, b) Drehzerstäuber, c) Zweistromzerstäuber<sup>[37]</sup>

Die drei Zerstäubertypen erzeugen alle flache oder konische Spraygeometrien, allerdings mit verschiedenen physikalischen Hintergründen. Im Falle der Drehzerstäuber sind zusätzlich durch Zentrifugalkräfte mittels Rotation auch noch kreisrunde Spraygeometrien möglich. Die in dieser Arbeit verwendete Airbrush-Pistole funktioniert nach dem Prinzip des Zweistromzerstäubers. An der Abrisskante der Düsenspitze entsteht durch den schlagartigen Abbau des Staudrucks eine turbulente Verwirbelung der Flüssigkeit durch das Treibgas. Dabei wird das Aerosol beim Austritt aus der Düsenspitze erzeugt (Druckstrahl-Düse). Mit den so erzeugten Aerosolen lassen sich beliebige Oberflächen benetzen.

### 2.3.2 Spin-Coating

Das Spin-Coating-Verfahren wird seit Anfang des 20. Jahrhunderts angewandt und ist eine gute Methode, um die Oberflächen von Substraten zu beschichten. Bei diesem Aufschleuderprozess wird die durch die Rotation des Substrates entstehende Zentrifugalkraft genutzt, um einen homogenen Film auf dem Substrat abzuschneiden. Dabei kann die Dicke des Films über die Rotationsgeschwindigkeit und Konzentration (Viskosität) der Lösung / Dispersion gesteuert werden. Der überschüssige Auftrag wird während der Rotation vom Substrat geschleudert und hinterlässt einen dünnen Film. Der

Prozess der Beschichtung lässt sich in vier Schritte unterteilen,<sup>[38]</sup> welche in Abbildung 2-7 schematisch dargestellt sind.

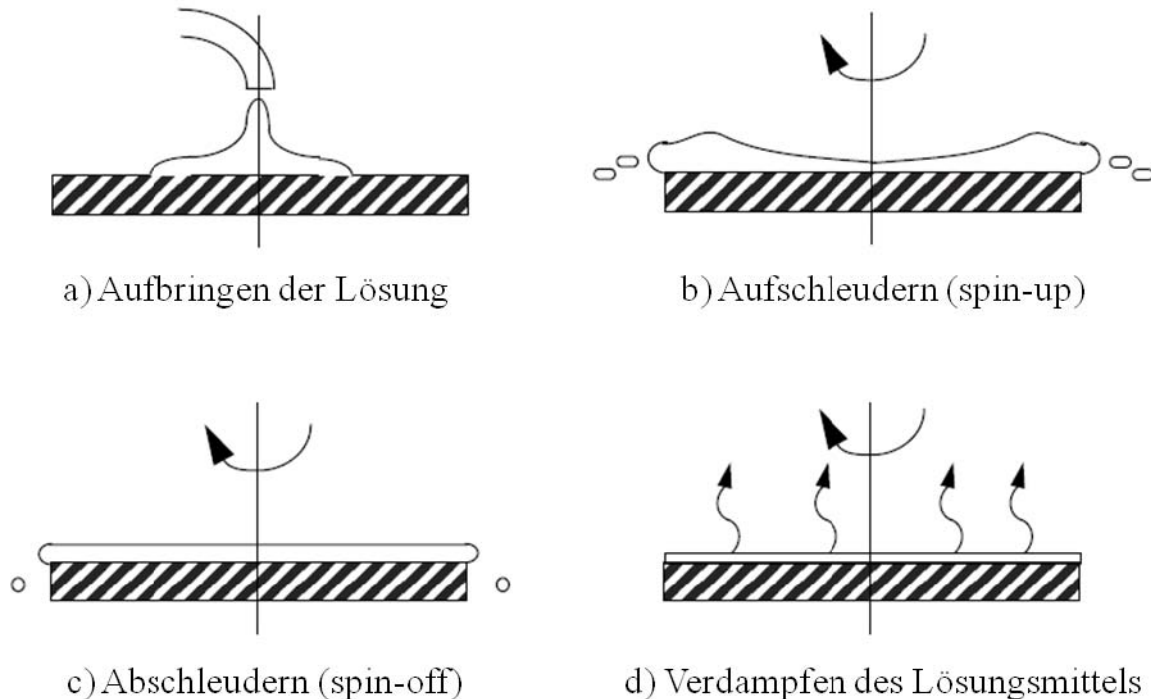


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der vier Prozessschritte zur Erzeugung dünner Filme<sup>[39]</sup>

Im ersten Teilschritt (a) wird ein Überschuss an Lösung im Ruhezustand auf das Substrat aufgetragen. Darauf erfolgt das Aufschleudern (b) bei wenigen Umdrehungen, was zu einer gleichmäßigen Ausbreitung der Lösung führt. Im dritten Teilschritt (c) wird das überschüssige Lösungsmittel abgeschleudert, wodurch die Viskosität der Lösung zunimmt. Im vierten Teilschritt (d) verdunstet das leichtflüchtige Lösungsmittel während des Rotationsvorgangs, wobei die schwerflüchtige Komponente als Film auf dem Substrat zurückbleibt.

### 2.3.3 Dip-Coating

Das Dip-Coating-Verfahren (Tauchbeschichtung) ist ein Verfahren, welches um 1940 Einzug in die Chemie gefunden hat. 1959 wurde es erstmals von Schott Glass Technologies Inc. kommerziell vermarktet.<sup>[40]</sup> Das Verfahren eignet sich hervorragend, um dünne Filme auf einfache wie auch auf komplexe Substrate abzuscheiden. Ein großer Nachteil dabei ist, dass eine große Menge an Sol benötigt wird, um das Substrat komplett einzutauchen. Dies ist insbesondere dann problematisch, wenn das Beschichtungsmedium teuer ist. Der wesentliche Vorgang der Beschichtung ist schematisch in Abbildung 2-8 dargestellt.

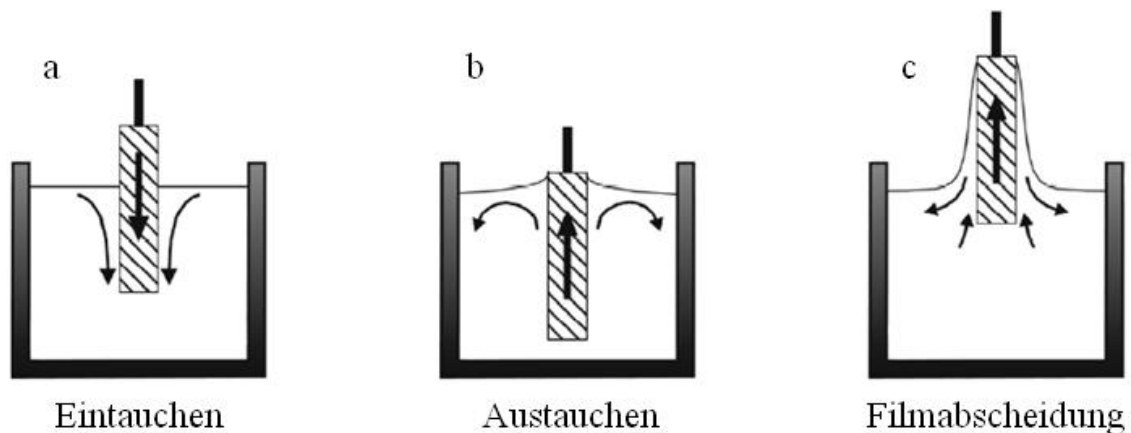


Abbildung 2-8: Prozessschritte beim Tauchbeschichten<sup>[41]</sup>

Im ersten Schritt erfolgt das komplette Eintauchen des Substrates in die Flüssigkeit. Bei den darauffolgenden Schritten erfolgt die eigentliche Beschichtung. Sobald das Substrat mit einer konstanten Geschwindigkeit aus der Lösung gezogen wird, bildet sich an der Grenzschicht ein dünner Film. Bei diesem Vorgang ist die Schichtdicke nur von der Austauschgeschwindigkeit abhängig. Aufgrund von Massenträgheit und Kohäsionskräften der Lösung werden in der Regel dicke Schichten beim schnellen Herausziehen und dünne Schichten beim langsamen Herausziehen erhalten.<sup>[42]</sup> LANDAU und LEVICH haben 1942 erstmals die Abhängigkeit der Schichtdicke  $h$ , von der



Ziehgeschwindigkeit  $v_0$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma$ , der Dichte der Flüssigkeit  $\rho$ , der Viskosität der Flüssigkeit  $\eta$  und der Gravitationskonstante  $g$  beschrieben (Gl. 2-1).<sup>[43]</sup>

$$h = 0,94 \frac{(\eta \cdot v_0)^{2/3}}{(\rho \cdot g)^{1/2} \cdot \sigma^{1/6}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Diese von LANDAU und LEVICH aufgestellten Gesetzmäßigkeiten haben noch heute Gültigkeit und werden für Berechnungen von Schichtdicken herangezogen.<sup>[44-46]</sup>

## **2.4 Verwendete Analysemethoden**

### **2.4.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)**

Die dynamische Lichtstreuung dient der Bestimmung hydrodynamischer Radien von Partikeln in einer stabilen Dispersion. Die Erfassungsgrenze dieser Methode liegt bei Teilchengrößen von 1 nm bis 5  $\mu\text{m}$ . Die Bestimmung des hydrodynamischen Radius kann durch die Stokes-Einstein-Beziehung erfolgen.

$$r = \frac{R \cdot T}{D \cdot 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot N_A} \quad \text{Gl. 2-2}$$

$r$ : Teilchenradius,  $D$ : Diffusionskoeffizient,  $R$ : allgemeine Gaskonstante,  $N_A$ : Avogadro-Konstante,  $\eta$ : Viskosität der kontinuierlichen Phase,  $T$ : Temperatur

Der Berechnung liegt die Lichtstreuung an Partikeln, die durch einen Laserstrahl hervorgerufen werden zugrunde. Aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung der Partikel erfolgt die Lichtstreuung in der Regel diffus und in allen Raumrichtungen. Dabei ist die Intensität des gestreuten Lichtes abhängig von

der Partikelgröße. Durch die Schar an gestreutem Licht kommt es zu Interferenzen, die entweder konstruktiv oder destruktiv sein können. Über die dadurch entstehenden Schwankungen der Intensität des Streulichtes am Detektor kann über die Cumulantenmethode<sup>[47]</sup> der sogenannte *z-Average* bestimmt werden. Parallel zur Teilchengröße ist es mit dieser Methode auch möglich, den Fehler des *z-Average* zu bestimmen. Der sogenannte Polydispersitätsindex (PDI) ist ein Maß für die Homogenität der Partikelgröße in der Dispersion.<sup>[48]</sup> Bei einer rein monodispersen Partikelverteilung hat der PDI den Wert 0. Liegt der Wert über 0,5, so wird von einer polydispersen Partikelverteilung gesprochen.<sup>[16]</sup>

#### **2.4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Die Röntgenstrukturanalyse ist eine kristallographische Methode zur Bestimmung der atomaren Struktur von Festkörpern, in der die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen in Abhängigkeit des Beugungswinkels  $\theta$  detektiert werden. Die Beugung der monochromatischen Röntgenstrahlung erfolgt an den Gitterebenen des kristallinen Festkörpers. In einer Röntgenröhre wird die monochromatische Röntgenstrahlung erzeugt. Durch Anlegen einer Hochspannung von 30 kV bis 60 kV an der Kathode werden Elektronen thermisch emittiert und zur Anode hin beschleunigt. Das Auftreffen der Elektronen auf das Anodenmaterial erzeugt durch abruptes Abbremsen ein kontinuierliches Spektrum, das als Bremsstrahlung bezeichnet wird. Die Kollision der Elektronen mit den Rumpfelektronen des Anodenmetalls führt zum Herausschlagen der Elektronen der inneren Schalen des Metalls. Die so entstandenen „Lücken“ werden durch Elektronen höherer Energieniveaus ersetzt. Bei dem Übergang von einem höheren zu einem niedrigeren Energieniveau wird die überschüssige Energie in Form eines Röntgenphotons abgegeben, die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung ( $\text{Cu K}\alpha = 1,54 \text{ nm}$ ).<sup>[49]</sup> Die Ausblendung der Bremsstrahlung erfolgt beim

Durchlaufen des Monochromators, sodass nur die charakteristische Röntgenstrahlung des Anodenmaterials die Röntgenröhre verlässt. Beim Auftreten der monochromatischen Röntgenstrahlung auf die Netzebenenschar der kristallinen Probe kommt es zur Reflexion und Streuung der Röntgenstrahlung an den Teilchen und folglich zu Interferenzerscheinungen (Abbildung 2-9).<sup>[50]</sup>

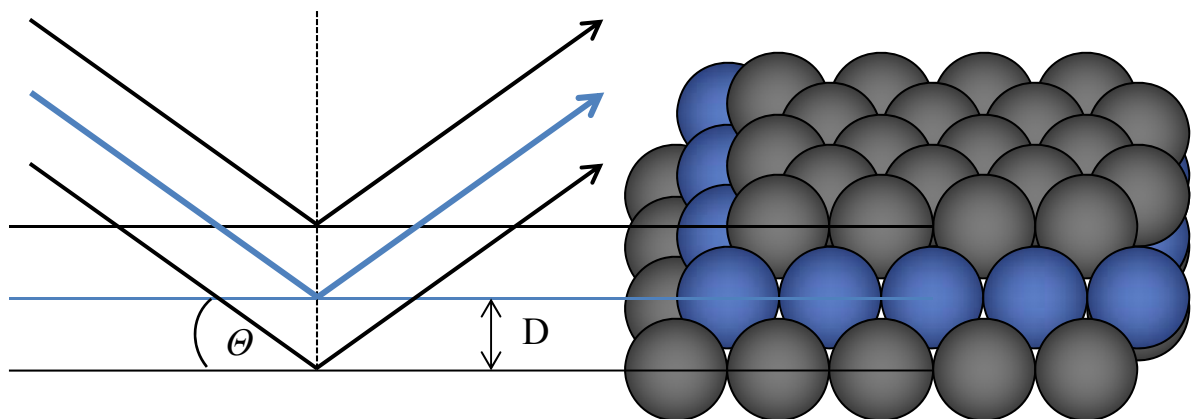


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion:  $\vartheta$  = Einfallswinkel,  $D$  = Netzebenenabstand

Ein Reflex im Diffraktogramm erscheint nur, wenn die Bedingung für konstruktive Interferenz nach der Bragg'schen Gleichung (Gl. 2-3) erfüllt ist.<sup>[51]</sup>

$$n\lambda = 2 d \sin \vartheta$$

Gl. 2-3

Diese Bedingungen beinhalten die Reflexion (Reflexionswinkel  $\vartheta$ ) zweier Strahlengänge an den Netzebenen mit dem Abstand  $d$  im Kristall, die sich um ein ganzzahliges Vielfaches  $n$  der Wellenlänge der Röntgenstrahlung  $\lambda$  unterscheiden. Das auf diese Weise aufgenommene Diffraktogramm ist charakteristisch für die jeweilige kristalline Verbindung, sodass eine Identifizierung der Verbindung mit Hilfe eines Vergleichsdiffraktogramms

möglich ist. Eine Verbreiterung der Reflexe im Beugungsbild resultiert aus feinpulverisierten Proben. Eine Zuordnung anhand der Reflexlagen ist somit für röntgenamorphe Proben nicht mehr möglich.<sup>[52, 53]</sup>

### **2.4.3 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)**

Die Charakterisierung der Struktur von Molekülen und ihrer Dynamik kann mittels NMR erfolgen. Diese spektroskopische Methode ermöglicht die Untersuchung einzelner Atome (nur Isotope mit ungerader Nukleonenzahl) und deren Wechselwirkung mit den nächsten und übernächsten Nachbarn. Besonders in der Organischen Chemie nimmt die NMR-Spektroskopie des Kohlenstoffkerns ( $^{13}\text{C}$ ) und des Wasserstoffkerns ( $^1\text{H}$ ) eine bedeutende Rolle ein.<sup>[54]</sup> Grundlage der NMR-Spektroskopie ist der Kernspin eines Teilchens bzw. Atomkerns (Eigendrehimpuls), der im Magnetfeld ein bestimmtes Verhalten hervorruft. Die für die NMR-Spektroskopie wichtigsten Kerne ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{29}\text{Si}$ ) haben einen Kernspin von  $\frac{1}{2}$ . Die Aufspaltung der Kernspins erfolgt durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, woraus eine Ausrichtung der Kerne in Abhängigkeit ihres magnetischen Moments resultiert. Abhängig von der Spinquantenzahl  $l$  können  $(2l + 1)$  energetisch aufgespaltene Zustände auch als Kern-Zeeman-Niveaus bezeichnet werden (Abbildung 2-10).

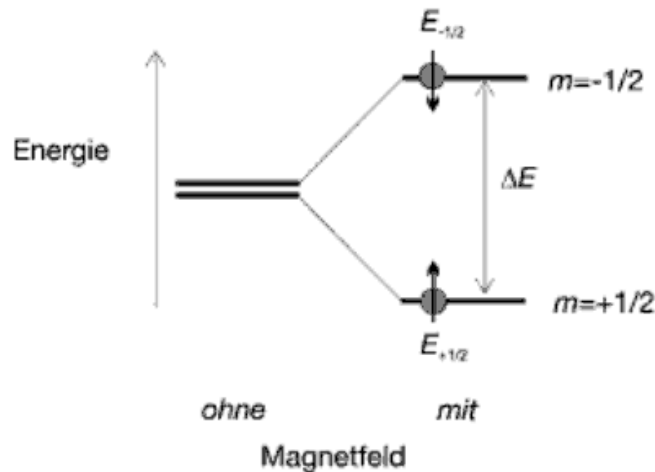


Abbildung 2-10: Kern-Zeeman-Aufspaltung von Energieniveaus des Kerns in Gegenwart eines Magnetfeldes<sup>[52]</sup>

Die sehr kleine Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Zuständen ist proportional zu der äußeren Magnetfeldstärke und hängt direkt mit der Larmor-Frequenz  $\nu_0$  Frequenz der Absorption oder Emission der eingestrahlten Strahlung, zusammen (Gl. 2-4).

$$\Delta E = \frac{\gamma \cdot h}{2 \cdot \pi} B_0 = h\nu_0 \quad \text{Gl. 2-4}$$

$B_0$ : magnetische Flussdichte,  $\gamma$ : gyromagnetisches Verhältnis,  $h$ : Planck'sches Wirkungsquantum

Nach Anlegen eines elektromagnetischen Wechselfeldes kann entgegen der Boltzmann-Statistik ein Übergang in einen energetisch höheren Zustand erzwungen werden, wenn die Energie der einfallenden Strahlung der Larmor-Frequenz entspricht. Dieser Übergang führt zu einer Schwächung des elektromagnetischen Wechselfeldes beziehungsweise dessen Energie und führt zu einer Verminderung der Stromstärke. Diese Änderung kann gemessen und ein Adsorptionsspektrum bei Variation der Frequenz aufgenommen werden.

Aufgrund unterschiedlicher Resonanzfrequenzen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Atome können diese identifiziert werden. Die umgebenden Atome beeinflussen die Resonanzenergie der entsprechenden Kerne, somit können chemische Verschiebungen ins Tieffeld, aber auch chemische Kopplungen aufgrund von Resonanz-Wechselwirkungen über Bindungen mit anderen magnetischen Kernen auftreten.<sup>[54, 55]</sup>

#### **2.4.4 UV/Vis-Spektroskopie**

Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine häufig angewandte Messmethode, welche auf der Absorption von Lichtquanten durch eine Probe beruht. Es sind sowohl Charakterisierungen unbekannter Proben als auch Konzentrationsmessungen von bekannten Proben möglich. Durch Lichtabsorption im UV/Vis-Wellenlängenbereich werden bindende Elektronen des Moleküls angeregt, in nicht- oder antibindende Orbitale überzugehen. Der benötigte Energiebetrag  $\Delta E$  wird in Form von Lichtquanten aufgenommen. Ein Absorptionsspektrum enthält für eine Verbindung charakteristische Banden, welche die Elektronenübergänge bei bestimmten Frequenzen zeigen. Über die Intensität der Absorption ist eine Quantifizierung der Bestandteile der Probe möglich. Ein Photometer besteht aus einer Lichtquelle, einem Monochromator, der zu vermessenden Probe und einer Fotozelle zur Erfassung des teilweise absorbierten Strahls. Wird mit einem Laser als Lichtquelle gearbeitet, so kann auf den Monochromator verzichtet werden, da das emittierte Licht bereits linear polarisiert ist. Die verwendete Lichtquelle kann variiert werden, wenn ein anderer Wellenlängenbereich erfasst werden soll. So verwendet man Deuteriumlampen zwischen 200 nm und 340 nm, Halogenlampen finden zwischen 340 nm und 700 nm ihre Verwendung. Handelt es sich bei der Probe um eine Flüssigkeit, so wird sie in einer Küvette aus Quarzglas in den Strahlengang gebracht. Ist die Probe ein Feststoff, so kann sie beispielsweise auf einen Quarzglasträger aufgebracht

werden. Der Quotient aus Eingangs- und Ausgangsintensität ergibt die Transmission, eine charakteristische und vom Messgerät unabhängige Größe. Die Intensität  $I$  des austretenden Strahls ist die Anfangsintensität  $I_0$ , abzüglich der Verluste, welche durch Absorption der Probe aufgetreten sind  $I_{\text{abs}}$ . Die Absorption  $A$  hängt von mehreren Faktoren ab. Dazu gehören die Konzentration  $c$  der Probe, die Wellenlänge des verwendeten Lichtes und die Dicke der Küvette  $d$ . Den Zusammenhang dieser Größen liefert das Lambert-Beersche Gesetz (Gl. 2-5).<sup>[56]</sup>

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 2-5}$$

$\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient

#### **2.4.5 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Die Charakterisierung von Feststoffen kann mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie erfolgen. Der wesentliche Vorteil gegenüber lichtoptischen Auflichtmikroskopen ist die sehr viel höhere Auflösung und die höhere Schärfentiefe. Die rasterelektronenmikroskopische Analysenmethode dient zur Abbildung von Probenoberflächen im  $\mu\text{m}$ - bis nm-Bereich. Sie basiert auf der zeilenweisen Abrasterung der Objektoberfläche mittels eines hochbeschleunigten kohärenten Elektronenstrahls im Hochvakuum. Die Bilderzeugung erfolgt durch die Wechselwirkungen der Elektronen des Rasterstrahls mit denjenigen des Objekts.<sup>[57, 58]</sup> Bei diesem Verfahren werden Elektronen thermisch emittiert, gebündelt und mit Hilfe einer angelegten Spannung von 5 kV bis 30 kV beschleunigt. Dabei wird der Elektronenstrahl in einer Elektronenquelle (Glüh- oder Feldemissions-Kathode) erzeugt. Der Elektronenstrahl wird über elektromagnetische Linsen fokussiert und in einem

Raster über die elektrisch leitfähige Probe geführt. Treten die Primärelektronen (PE) des Elektronenstrahls auf die Probe, so kommt es zu Emission von Sekundär (SE)- und Rückstreuelektronen (RE), die durch einen Sekundärelektronendetektor simultan registriert werden. Die elektrische Aufladung einer leitenden Oberfläche wird durch den Einsatz von Silicium-Wafern oder durch die Auftragung einer leitenden Metallschicht, zum Beispiel Bedampfen mit Gold oder Palladium (oder eine Legierung aus beidem), unterbunden. Die Umwandlung der Emissionselektronen in elektrische Signale führt zu einer Berechnung des Oberflächenbildes, wobei die Helligkeit des Bildes die Anzahl der emittierten und anschließend detektierten Sekundärelektronen angibt. Die Abbildung der Oberfläche im Nanometerbereich ist neben der Probenbeschaffenheit abhängig von der Wellenlänge des Elektronenstrahls und der Beschleunigungsspannung. Dabei wird allgemein eine 100.000-fache Vergrößerung der Probenfläche erzielt.<sup>[16, 55]</sup>

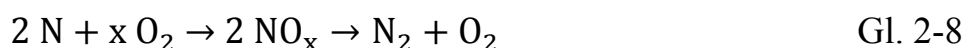
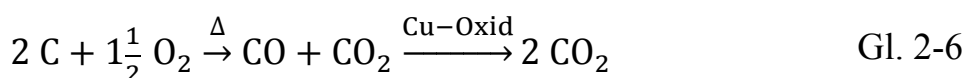
Mit geeigneten Messgeräten ist es möglich, gleichzeitig die Probenzusammensetzung zu bestimmen. Die sogenannte energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist eine Methode, die die elementspezifische emittierte Röntgenstrahlung beim Beschuss der Probe mit Elektronen detektiert und analysiert. Da für jedes Element die Energie der emittierten Röntgenstrahlung charakteristisch ist, kann eine eindeutige Zuordnung erfolgen.

#### **2.4.6 Elementaranalyse (EA)**

Die Gehaltsbestimmung der Nichtmetalle Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) in anorganischen und organischen Verbindungen, kann mit Hilfe der quantitativen und qualitativen Elementaranalyse (EA) beziehungsweise CHN-Analyse erfolgen. In einem Oxidationsreaktor wird eine genau abgewogene Probenmenge unter Einleitung von reinem Sauerstoff bei Temperaturen von bis zu 900 °C katalytisch verbrannt. Anschließend werden die



Verbrennungsgase mit Hilfe eines Trärgases (Argon oder Helium) über einen heißen Kupferoxidkontakt (750 °C) geleitet. In diesem Reaktor kommt es zu einer vollständigen Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff (N<sub>2</sub>). Des Weiteren kommt es zu einer vollständigen Überführung des Kohlenstoffmonoxids (CO) zu Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffs aus dem Gasgemisch.<sup>[52]</sup>



Im Anschluss erfolgt die gaschromatographische Trennung und Detektion der Verbrennungsgase mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der Verbrennungsgase ist durch Vergleich mit Referenzproben und Ermittlung der Retentionszeit sowie Integration der Peakfläche der einzelnen Komponenten möglich. Die Bestimmung von Sauerstoff und Schwefel in anorganischen und organischen Verbindungen kann mittels Hochtemperaturpyrolyse in einer Inertgas-Atmosphäre unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid durchgeführt werden.

#### **2.4.7 Thermogravimetrie (TG)**

Die Thermogravimetrie gehört zu den thermoanalytischen Methoden und dient zur Messung der Massenänderung einer Probe, welche einer konstanten Heizrate ausgesetzt ist. Abhängig von den eingesetzten Probengefäßen sind Temperaturen bis 2400 °C möglich. In der Regel werden offene Platin- oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel verwendet, die in einer vorher definierten Atmosphäre auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt werden. Durch das Aufheizen erfolgt eine

thermische Zersetzung der Probe, dabei wirkt das Gas entweder inert (Argon), oxidierend (Sauerstoff) oder reduzierend ( $H_2$ /Luft). Durch die Zersetzung der Probe ändert sich auch deren Masse. Die Massenänderung wird über eine interne, an den Probenhalter gekoppelte Mikrowaage registriert und in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Das so erhaltene Thermogramm gibt Aufschluss über den Anteil an leicht verdampf- oder verbrennbaren Komponenten.

### 3 Synthese und Charakterisierung nanoskaliger Alkalimetallhalogenide

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Synthese nanoskaliger Alkalimetallhalogenide vorgestellt und diskutiert. In den Abschnitten 3.1.2 und 3.1.3 wird die Darstellung der Caesiumhalogenide behandelt, insbesondere des Caesiumfluorids (Abschnitt 3.1.2). Dabei wird ausführlich auf die Ergebnisse der Analysen eingegangen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels (Abschnitt 3.2) erfolgt die Beschreibung der Synthese nanoskaliger Natriumchloridpartikel. Deren Einsatz zur Bestimmung der partikelgrößenabhängigen Lösungsenthalpie und Anwendung als Template für die Herstellung von Polymermembranen wird in den Kapiteln 3.3 und 4 beschrieben.

#### 3.1 Synthese und Charakterisierung der Caesiumhalogenide

##### 3.1.1 Einführung

Fluor ist das elektronegativste aller Elemente und bildet sehr starke kovalente oder ionische Bindungen zu den meisten anderen Elementen (Tabelle 3-1).<sup>[59, 60]</sup> Elementares Fluor ist aufgrund der relativen Schwäche der Fluor-Fluor-Bindung und der großen Stärke der Bindungen zu den meisten anderen Elementen, einschließlich Wasserstoff, Kohlenstoff und Silicium, als eine der chemisch reaktivsten Substanzen bekannt. Elementares Fluor kann sowohl als Fluorierungsmittel wie auch als starkes Oxidationsmittel fungieren und reagiert mit fast jedem anderen Element.<sup>[61]</sup>

Tabelle 3-1: Fluor-Element-Bindungsenergien in kJ/mol<sup>[59]</sup>

	H	B	C	Si	N	P	O	S	F
F	570	646	489	595	278	496	214	368	159

Aufgrund der Stärke der Kohlenstoff-Fluor-Bindung und der geringen Größe des Fluoratoms ergibt sich eine Reihe von interessanten chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften der fluorierten organischen Verbindungen.<sup>[62]</sup> Durch den Einzug der Fluorchemie in viele Bereichen der Industrie sowie ihre Anwendungen in der Synthesechemie und Materialwissenschaft, existiert ein starkes Interesse daran, die Forschungen auf diesem Gebiet voran zu treiben.<sup>[63-68]</sup> In vielen verwendeten Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln und Agrochemikalien sind zur besseren Bioverfügbarkeit fluorierte Substituenten enthalten.<sup>[69, 70]</sup> Durch die hohe Bindungsenergie der Kohlenstoff-Fluor-Bindung entstehen eine höhere Lipophilie, Polarität und metabolische Stabilität. Dabei bleiben die molekularen Abmessungen aufgrund der ähnlichen Bindungslänge der Kohlenstoff-Wasserstoff- und Kohlenstoff-Fluor-Bindung erhalten.<sup>[71]</sup> Dies sind die Gründe für das besonders große Forschungsinteresse an der Fluorsubstitution von organischen Molekülen.<sup>[72, 73]</sup>

Wegen der Reaktionsfähigkeit und der Gefahren beim Umgang mit elementarem Fluor ist die Aufgabe, Fluor in organische Moleküle einzuführen, eine besondere synthetische Herausforderung. In organischen Molekülen neigen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen dazu, unkontrolliert von Fluor (radikalisch oder ionisch) angegriffen zu werden. Die elektrophile Fluorierung mit elementarem Fluor wurde erfolgreich von CHAMBERS in stark sauren, polaren Medien genutzt, um eine selektive heterolytische Fluorierung zu fördern und die nicht selektiven radikalischen Nebenreaktionen zu unterdrücken.<sup>[74-77]</sup> Jedoch kann auch hier auf die Verwendung von elementarem Fluor nicht verzichtet werden. Ein weiteres Problem ist die Reaktion von Fluor mit den eingesetzten Lösungsmitteln. Diese werden oft fluoriert und führen zu unerwünschten Nebenprodukten. In ionischen Flüssigkeiten ist es dagegen möglich, Reaktionen mit Caesium bis hin zum Fluor, ohne die Gefahr der unbeabsichtigten

Fluorierung des Lösungsmittels durchzuführen.<sup>[78-80]</sup> Diese Arbeiten stehen allerdings noch am Anfang, und es wird noch eine Zeitlang mit alternativen Fluorierungsmitteln weitergearbeitet werden müssen.

Aus den noch bestehenden Nachteilen beim Einsatz von elementarem Fluor wurden bisher viele weitere alternative Fluorierungsmittel mit dem Ziel, die Selektivität zu steigern und die Handhabung zu vereinfachen, entwickelt. Es gibt mittlerweile etliche verschiedene Möglichkeiten, die Einführung von Fluor, in anorganischen und organischen Verbindungen zu erreichen. Dies kann durch Stickstoff-Fluor-Verbindungen,<sup>[81]</sup> elektrophile Reagenzien,<sup>[82]</sup> elektrochemisch<sup>[83]</sup> oder durch nukleophile Substitution<sup>[84]</sup> erfolgen. Die am häufigsten verwendete Fluorierungsmethode ist die nukleophile Substitution von Halogenen<sup>[85, 86]</sup> mit Alkalimetallfluoriden<sup>[87]</sup> oder quartären Tetraalkylammoniumfluoriden als Fluorierungsmitteln.<sup>[88-90]</sup>

Bei den Tetraalkylammoniumfluoriden handelt es sich um die stickstofffluorierten quartären Ammoniumsalze, welche eine selektive Fluorierung unter milden Bedingungen gestatten.<sup>[91]</sup> Durch die Wahl des ungleichen Größenverhältnisses zwischen dem Tetraalkylammoniumion und dem Fluoridion besteht nahezu keine Wechselwirkung mehr. Durch diese sterische Situation ist das Fluoridion annähernd isoliert zu betrachten, was zu einer neuen Klassifizierung, den „nackten“ Fluoridionen, geführt hat.<sup>[88, 92-94]</sup>

Darüber hinaus handelt es sich bei den Ammoniumsalzen meist um stabile Feststoffe, die leicht zu handhaben sind. Einen weiteren Vorteil bietet die gute Löslichkeit der Ammoniumsalze in organischen Lösungsmitteln, welche über die Alkylreste variiert werden kann. Abhängig von der Struktur der Edukte und des Substrates kann die Reaktivität von mild bis moderat eingestellt werden.<sup>[81, 95]</sup>

Ein Nachteil bei der Verwendung von anorganischen Alkalimetallfluoriden ist die schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Dem kann aber durch die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren wie zum Beispiel Kronenethern, entgegengewirkt werden. Das am häufigsten verwendete Alkalimetallfluorid ist Kaliumfluorid, wobei die zusätzliche Beifügung von Calciumfluorid zur Erhöhung der Reaktivität beiträgt.<sup>[89]</sup> Allgemein wird Kaliumfluorid ungeachtet der geringeren Reaktivität und Ausbeute gegenüber Caesiumfluorid als Fluorierungsmittel bevorzugt. Dies ist auf den ersten Blick eine erstaunliche Beobachtung, da beide Reagenzien dem gleichen Herstellungsprozess unterliegen. Sowohl Kaliumfluorid als auch Caesiumfluorid werden durch die Reaktion von Fluorwasserstoff mit den entsprechenden Carbonaten beziehungsweise Hydroxiden hergestellt.<sup>[96]</sup> Allerdings sind die Preise der Edukte zur Herstellung von Kaliumfluorid um ein Vielfaches geringer als die des Caesiumfluorids. So ist es wirtschaftlich gesehen günstiger, die Fluorierungen mit Kaliumfluorid durchzuführen.

Das Fluoridion ist in der Regel das am wenigsten nukleophile Halogenid, dennoch kann es als nukleophiles Reagenz in Halogensubstitutionsreaktionen eingesetzt werden. Durch die schlechte Abgangsgruppeneigenschaft des Fluorids reagiert es zu einer stabilen Verbindung und verschiebt das Gleichgewicht in die gewünschte Richtung.

Eine zusätzliche Erhöhung der Reaktivität kann bei der Synthese durch die Wahl von dipolaren aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Acetonitril erzielt werden. Dipolare Lösungsmittel vermögen durch ihre Eigenschaft, Kationen zu stabilisieren, reaktive „nackte“ Fluoridionen zu erzeugen.

Eine andere Möglichkeit, die Reaktivität zu erhöhen ist, die Oberfläche der Partikel zu vergrößern. Arbeiten von TATSUNO *et al.*<sup>[97]</sup> haben gezeigt, dass bei der Reaktivität von Alkalimetallfluoriden, die Partikelgröße eine entscheidende Rolle spielt (Abbildung 3-1). TATSUNO *et al.* haben die Ausbeute der Fluorierung von *p*-Chlornitrobenzol mit sprühgetrocknetem Kaliumfluorid und calciniertem Kaliumfluorid in dem Lösungsmittel Dimethylsulfoxid verglichen. Dabei erreichte das calcinierte Kaliumfluorid mit einem Partikeldurchmesser von 200  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  einen Umsatz von 55 %. Im Gegensatz dazu konnte bei dem Einsatz von sprühgetrocknetem Kaliumfluorid mit einer Partikelgröße von 10  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$  ein Umsatz von 85 % erreicht werden. Diese Beobachtung ist eine direkte Folge der vergrößerten Oberfläche der kleineren Partikel im Vergleich zum Bulk-Material.

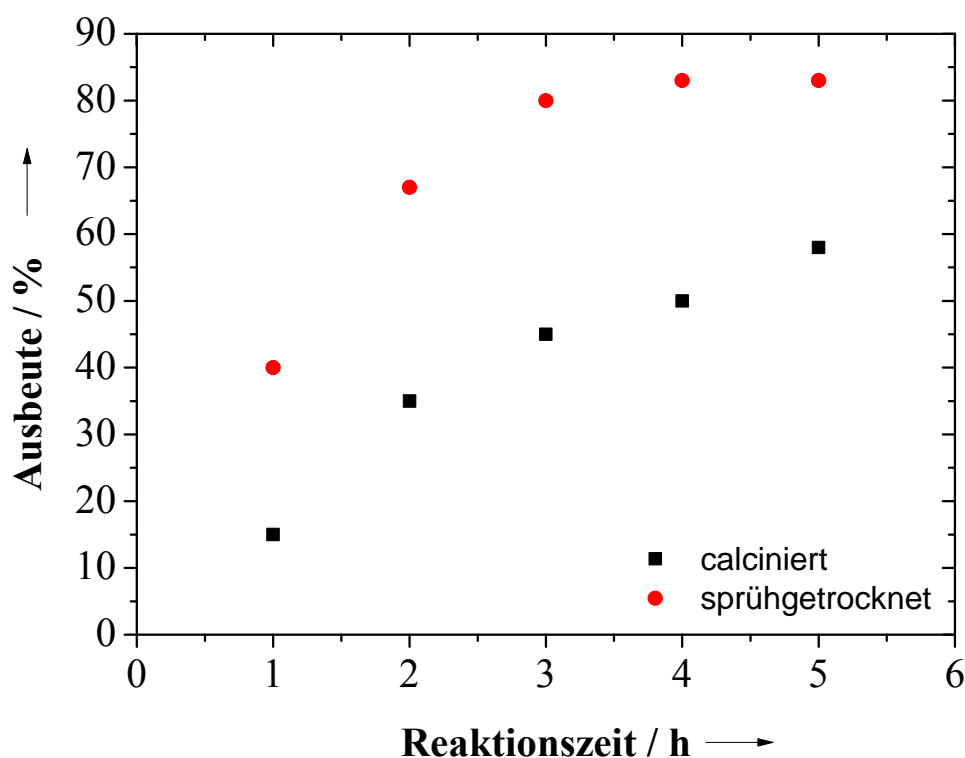


Abbildung 3-1: Fluorierung von *p*-Chlornitrobenzol mit Kaliumfluorid (äquimolar) in siedendem Dimethylsulfoxid

Alkalimetallfluoride können aber auch andere Aufgaben in der Synthesechemie übernehmen als „nur“ andere Reagenzien zu fluorieren. ANDO *et al.*<sup>[98]</sup> hat den Einfluss der Alkalimetallfluoride und den Einfluss der verwendeten Lösungsmittel bei der Methylierung von Phenol mit Iodmethan untersucht. In Abbildung 3-2 ist die Reaktion zum entsprechenden Alkylierungsprodukt gezeigt.

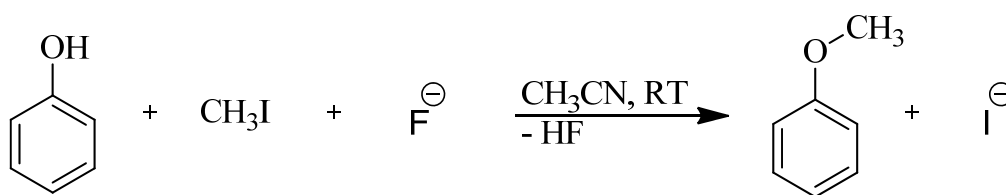


Abbildung 3-2: Reaktionsgleichung zur Methylierung von Phenol mit Iodmethan und Fluorid in Acetonitril

Bei der Methylierung von Phenol mit Iodmethan fungiert das Fluoridion als Protonenakzeptor, indem es das Proton der Hydroxylgruppe bindet. Das resultierende nukleophile Sauerstoffion greift nun das Iodmethan unter Abspaltung von Iodid an. Die Tabelle 3-2 zeigt die Ausbeute der Methylierung von Phenol mit Iodmethan unter der Einwirkung von Alkalimetallfluoriden in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel.



Tabelle 3-2: Methylierung von Phenol mit Iodmethan in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>[98]</sup>

Lösungsmittel	Zeit / h	Ausbeute / %	
		Kaliumfluorid	Caesiumfluorid
<b>Dimethylformamid</b>	1	10	100
<b>Diglyme</b>	1	1	97
<b>Acetonitril</b>	1	1	31
<b>Dimethylether</b>	1	0	22
<b>Tetrahydrofuran</b>	1	0	3
<b>Ether</b>	1	0	0
<b>Ether</b>	24	0	0
<b>Dichlormethan</b>	1	0,3	0,1
<b>Dichlormethan</b>	48	0	0,7
<b>Benzol</b>	1	0	0,2
<b>Benzol</b>	24	0	0,3
<b>Hexan</b>	1	0	0
<b>Hexan</b>	24	0	0

Die Bestimmung der Ausbeuten zeigen deutlich den Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktivität der beschriebenen Methylierung unter Einsatz von Alkalimetallfluoriden. Zugleich lässt sich erkennen, dass die Verwendung von Caesiumfluorid anstelle von Kaliumfluorid zu höheren Ausbeuten führt. Wie bei den quartären Ammoniumsalzen auch, ist der Unterschied in den Radien der beteiligten Ionen ( $\text{Cs}^+$  167 pm,  $\text{F}^-$  133 pm)<sup>[59]</sup> des Caesiumfluorids groß. Durch die Größe des Caesiumion weist die Verbindung eine geringe Gitterenergie auf und es entsteht leicht ein „nacktes“ Fluoridion.<sup>[99]</sup> Daher ist der Ionenradius vom Caesium letzten Endes für die hohe Reaktivität

verantwortlich ist (Caesium-Effekt).<sup>[92]</sup> Die Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels ist wie schon beschrieben eine Folge der Stabilisierung der Kationen. Anhand der Ergebnisse von Tatsuno und Ando wird deutlich, wie stark der Einfluss von Lösungsmittel und Partikelgröße ist.

Nun stellt sich die Frage, wie reaktiv Caesiumfluorid mit einer Partikelgröße im Nanometerbereich ist. Um dies herauszufinden, wurde hier an der Synthese von nanokristallinem Caesiumfluorid gearbeitet.

### **3.1.2 Caesiumfluorid - Ergebnisse und Diskussion**

In dem vorangegangenen Abschnitt 3.1.1 wurde gezeigt warum unsere Wahl auf Caesiumfluorid als Fluorierungsmittel gefallen ist, und warum wir dafür Partikelgrößen im Nanometerbereich bevorzugen.

Nanoskaliges Caesiumfluorid wird in der Fachliteratur praktisch nicht erwähnt. Daraus ergeben sich gleich zwei Fragen: Zum Einen, warum hat noch niemand solche Partikel synthetisiert und zum anderen, wie können solche Partikel synthetisiert werden?

Einen erfolgversprechenden Ansatz bieten frühere Arbeiten aus dem AK EPPL. Dort wurde gezeigt, dass es möglich ist, nanokristallines Natriumchlorid zu synthetisieren.<sup>[100]</sup> Die über eine organische Kopplungsreaktion hergestellten Partikel weisen eine Größe von 100 nm bis 300 nm auf und ergeben redispergiert in Dichlormethan stabile homogene Dispersionen.<sup>[101]</sup> Daher wurde für die Synthese von Caesiumfluorid eine Salzeliminierungsreaktion gewählt. Diese in der organischen Chemie unter dem Namen „Malonester-Synthese“ bekannte Reaktion<sup>[102]</sup> bietet den Vorteil, einen einfachen apparativen Aufbau. Hinzu kommt die hohe kommerzielle Verfügbarkeit verschiedener Edukte. Des Weiteren sind bei der Wahl von geeigneten Edukten die Ausbeuten nahezu quantitativ. Abbildung 3-3 gibt eine allgemeine Übersicht über die verwendeten

Fluorverbindungen (rot), die Synthese des Caesium-2-methyl-2-butanolats, dessen Umsetzung mit Malonsäurediethylester zum Caesiumdiethylmalonat (blau) und schließlich die Synthese des Caesiumfluorids. Weiter sind dort die ausgewählten Reaktionsbedingungen und die für die Charakterisierung verwendeten Analysemethoden aufgeführt (grün).

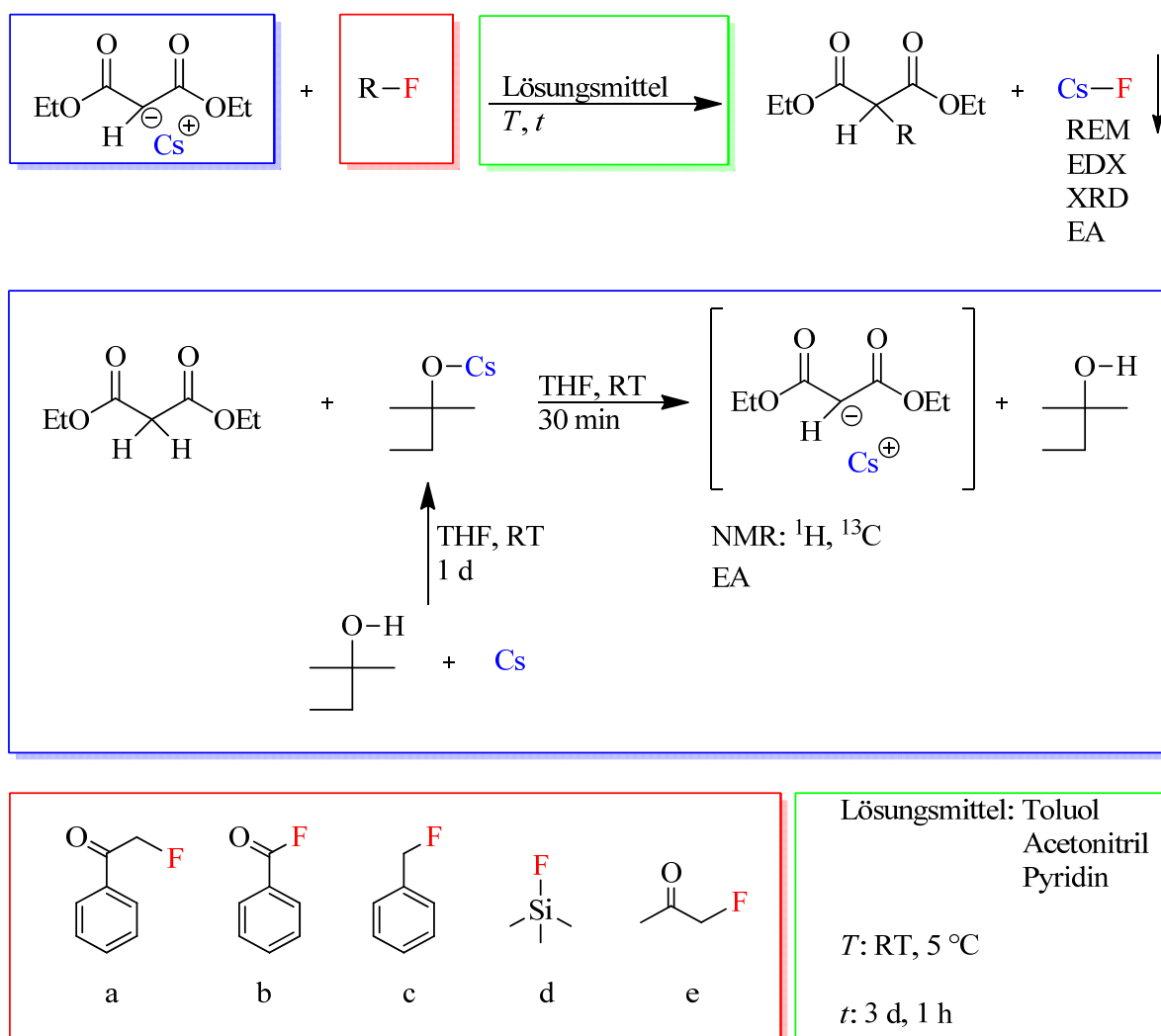


Abbildung 3-3: Allgemeine Übersicht über die verwendeten Edukte und Analysemethoden sowie die gewählten Reaktionsbedingungen und die durchgeführten Synthesen.

Die ersten Versuche zur Synthese von Caesiumfluorid aus Caesiumdiethylmalonat und Benzoylfluorid (Abbildung 3-3b) wurden bei Raumtemperatur in Toluol bei einer Reaktionszeit von drei Tagen durchgeführt. Eine Reaktionszeit von drei Tagen wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit des Caesiumdiethylmalonats in Toluol gewählt. Während der Reaktion konnte beobachtet werden, dass die Menge an Feststoff in der Reaktionsmischung zuerst abnahm und danach wieder zunahm. Dies wurde als Indiz für eine Umsetzung der Edukte gewertet, bei der das Caesiumdiethylmalonat abreagiert und sich dabei das Caesiumfluorid bildet. Nach beendeter Reaktion wurde der ausgefallene Feststoff durch Zentrifugation von der Mutterlauge getrennt und mehrmals mit Toluol gewaschen. Zur Überprüfung, ob die Alkylierungsreaktion erfolgreich war, wurde das Alkylierungsprodukt isoliert, aufgearbeitet und mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie analysiert. Das Ergebnis der  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse bestätigte die erfolgreiche Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung. Der abzentrifugierte helle Feststoff wurde in Dichlormethan redispersiert und dessen Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) überprüft. Die Zusammensetzung des Feststoffes wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Abbildung 3-4 zeigt die REM-Aufnahme und das aufgenommene EDX-Spektrum des Feststoffes.

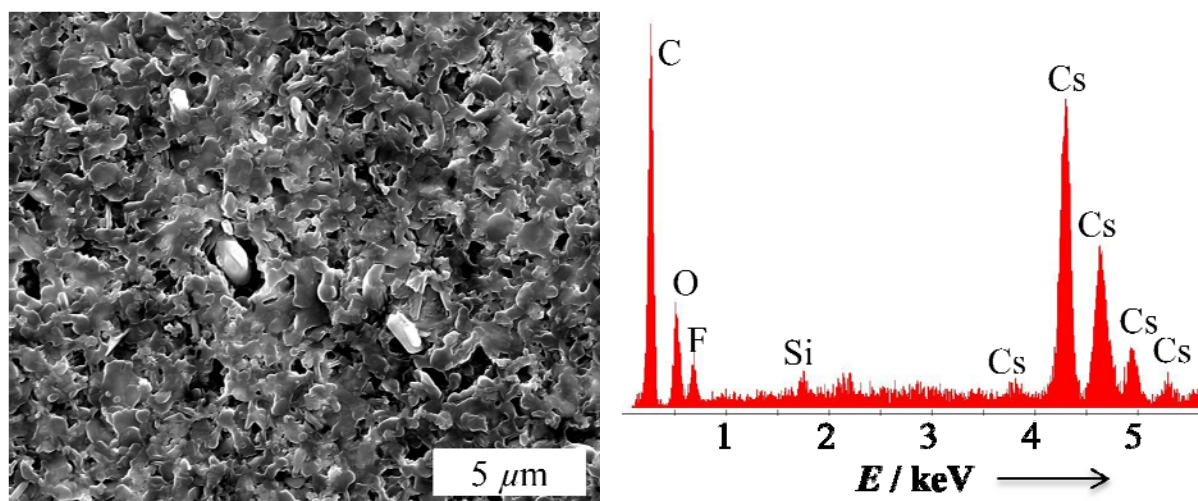


Abbildung 3-4: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) des isolierten Feststoffes aus der Reaktion des Caesiumdiethylmalonats mit Benzoylfluorid in Toluol bei Raumtemperatur für drei Tage.

Anhand der REM-Aufnahme kann keine eindeutige Aussage über die Morphologie der synthetisierten Partikel getroffen werden. In einzelnen Fällen lassen sich Partikel mit rhomboedrischer Struktur erkennen, die offenbar, in einer Schicht aus organischem Material eingebettet sind. Das EDX-Spektrum zeigt einen hohen Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil und bestätigt damit die Anwesenheit einer größeren Menge an organischem Material. Die Anwesenheit einer nicht näher identifizierten organischen Matrix konnte schon bei der Synthese von nanoskaligem Natriumchlorid in früheren Arbeiten im AK EPPL<sup>[100]</sup> beobachtet werden und bestätigt diese Annahme. Dabei ist es in der angegebenen Arbeit nicht gelungen, das partikelumhüllende organische Material von den Partikeln zu isolieren.

Um zu erfahren welchen prozentualen Gewichtsanteil das organische Material einnimmt, musste diese genau bestimmt werden. Für die Bestimmung des Massenanteils des organischen Materials im Feststoff wurde dieser thermogravimetrisch unter Inertgas vermessen. Die Auswertung des

Thermogramms zeigt einen Massenverlust von 47 Gew.%. Bei der großen Menge des organischen Materials könnte es sich um Derivate des Alkylierungsprodukts der Salzeliminierungsreaktion handeln, welches auf den Caesiumfluoridpartikeln haftet. Bei den restlichen 57 Gew.% handelt es sich sehr wahrscheinlich um organische, nichtflüchtige Pyrolyseprodukte.

Zur weiteren Strukturaufklärung der organischen Substanz wurden ein  $^1\text{H}$ -NMR- und ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  angefertigt. Die Problematik lag dabei in der Unlöslichkeit des Feststoffes in allen getesteten Lösungsmitteln. Um zumindest ein wenig Substanz, ausreichend für die NMR-Analyse, von dem Feststoff zu extrahieren, wurde dieser mit deuteriertem Dichlormethan aufgenommen und mit Ultraschall behandelt. Um zu überprüfen, ob sich etwas der organischen Substanz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst hat, wurde der verbleibende Feststoff im NMR-Röhrchen in Richtung des Verschlussdeckels zentrifugiert und ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der klaren Lösung aufgenommen (Abbildung 3-5).

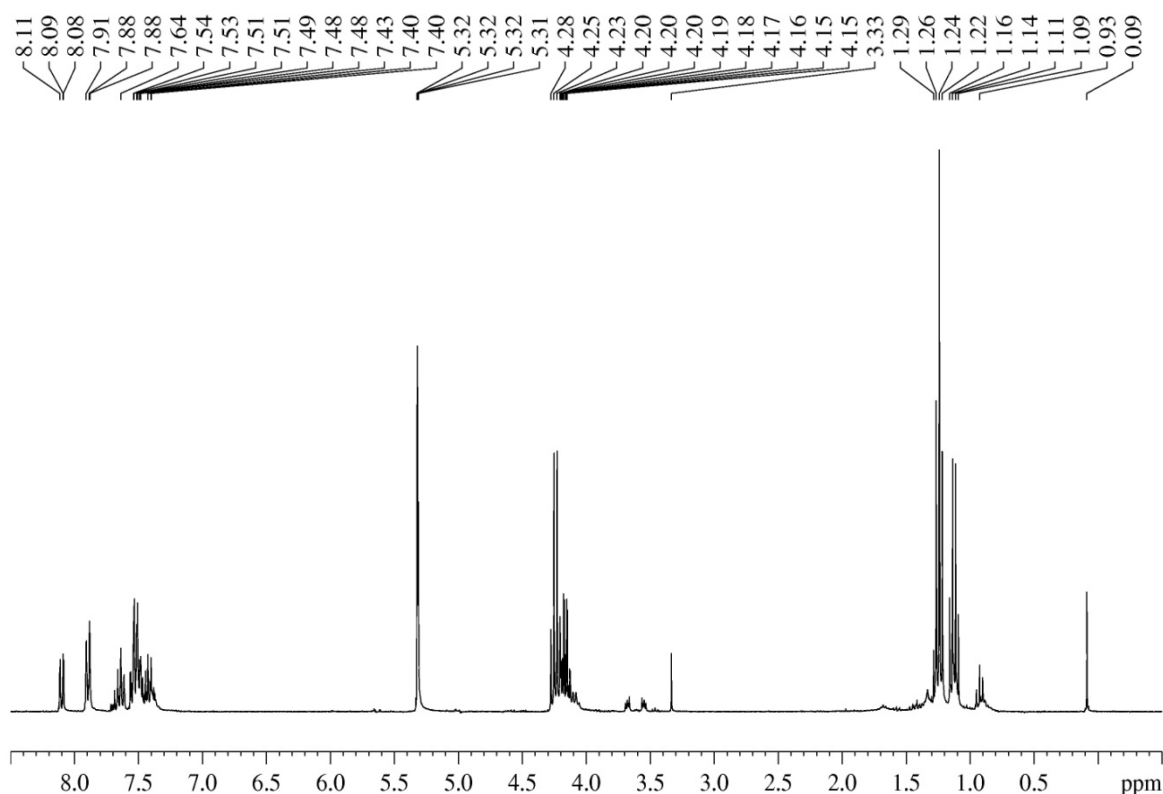


Abbildung 3-5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  des isolierten Feststoffes aus der Reaktion des Caesiumdiethylmalonats mit Benzoylfluorid in Toluol bei Raumtemperatur für drei Tage.

Die Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ergab keine eindeutige Auskunft über die mögliche Struktur der isolierten Verbindung. Die Signale bei der chemischen Verschiebung von 0,8 ppm bis 1,5 ppm und 4,0 ppm bis 4,5 ppm, lassen auf Derivate des Malonsäurediethylester schließen. Die Signale bei der chemischen Verschiebung von 7,2 ppm bis 8,2 ppm könnten zu den aromatischen Protonen des Benzoylfluorids gehören. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Feststoffes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt keine Signale. Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des Feststoffes in  $\text{D}_2\text{O}$  zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -122 ppm (Abbildung 3-6).

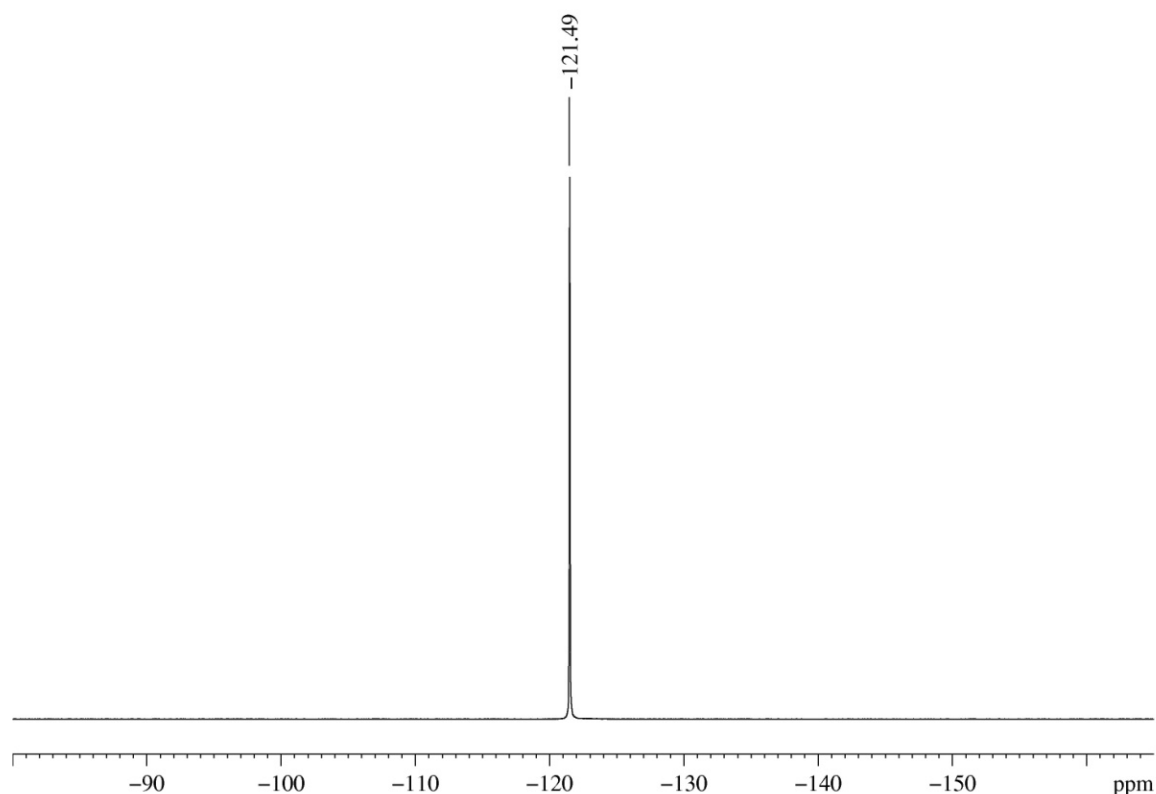


Abbildung 3-6:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum in  $\text{D}_2\text{O}$  des isolierten Feststoffes aus der Reaktion des Caesiumdiethylmalonats mit Benzoylfluorid in Toluol bei Raumtemperatur für drei Tage.

Dieser Wert ist typisch für ein freies Fluoridion in wässriger Lösung.<sup>[103]</sup> Dabei könnte es sich um das Signal des wasserlöslichen Caesiumfluorids handeln. Anhand des gezeigten EDX-Spektrums kann nicht geklärt werden, aus welchen Verbindungen das Fluor stammt. Sofern Caesiumfluorid in dem Feststoff eingeschlossen ist, sollte ein Röntgenpulverdiffraktogramm Aufschluss darüber geben.

Das angefertigte Röntgenpulverdiffraktogramm in Abbildung 3-7 zeigt allerdings keine Reflexe und lässt keinen Schluss auf die Struktur oder Zusammensetzung des Feststoffes zu. Anhand des Röntgenpulver-



diffraktogramm und den fehlenden Reflexen kann nur gesagt werden, dass es sich um einen amorphen Feststoff handelt.

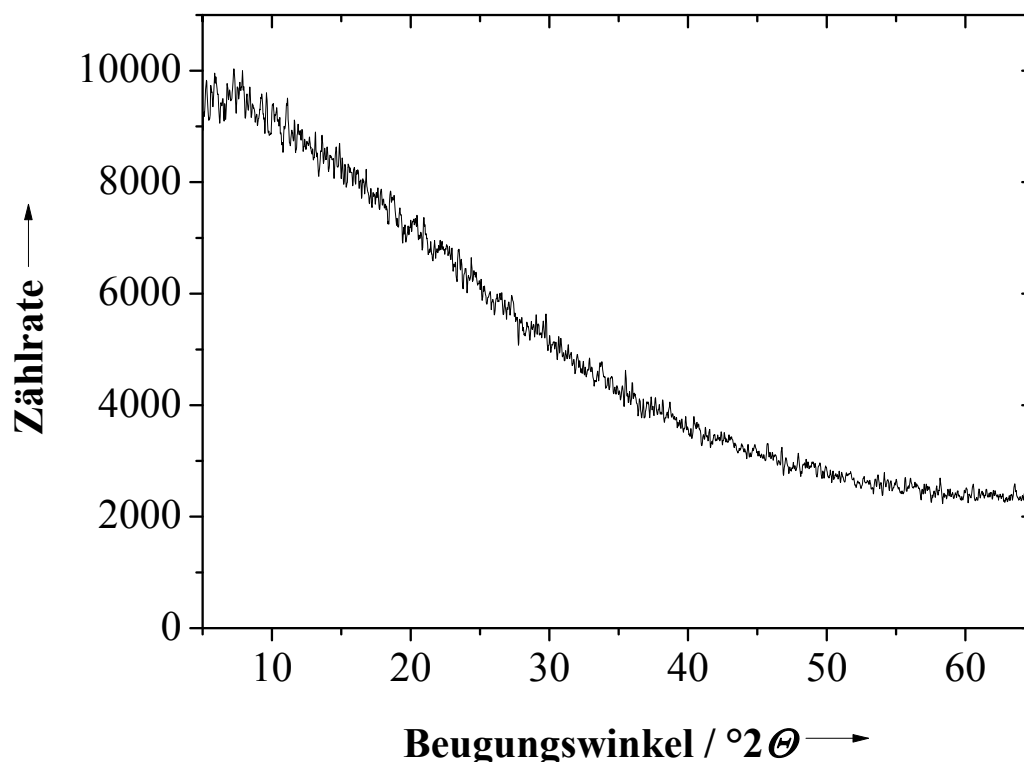


Abbildung 3-7: Röntgenpulverdiffraktogramm des isolierten Feststoffes aus der Reaktion des Caesiumdiethylmalonats mit Benzoylfluorid in Toluol bei Raumtemperatur für drei Tage.

Wenn sich unter dem organischen Material Caesiumfluorid befindet, sollte es möglich sein, dieses durch Entfernung des organischen Materials zu isolieren. Hierzu wurde zuerst versucht, das organische Material mit anderen Lösungsmitteln (Hexan, Benzol Toluol, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Sulfolan) zu extrahieren, jedoch ohne Erfolg. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass es sich bei dem organischen Material um ein als Nebenprodukt gebildetes schwer lösliches Polymer handelt. Denkbar wäre eine Polymerisation des korrespondierenden Anions des Malonsäurediethylesters über eine

Aldolreaktion mit einem weiteren Molekül. Eine andere Möglichkeit der Aufarbeitung bietet die Hochvakuumsublimation. Hierbei wurde versucht, den organischen Anteil im Feststoff, unter Hochvakuum für acht Stunden bei 200 °C an einem gekühlten Sublimationsfinger abzuschneiden. Abbildung 3-8 zeigt die REM-Aufnahme und das aufgenommene EDX-Spektrum des zurückbleibenden Feststoffes.

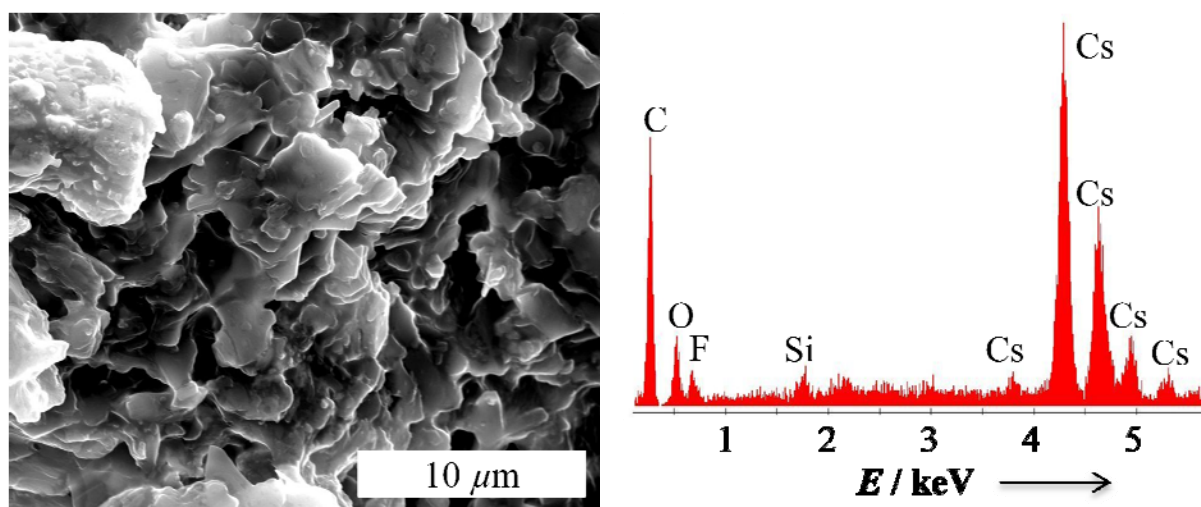


Abbildung 3-8: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) des isolierten Feststoffes aus der Reaktion des Caesiumdiethylmalonats mit Benzoylfluorid in Toluol bei Raumtemperatur für drei Tage, nach der Sublimation.

Anhand der REM-Aufnahme ist zu vermuten, dass durch die Sublimation der Feststoff geschmolzen ist, da sich die Morphologie des Feststoffes verändert hat. Das EDX-Spektrum zeigt im Vergleich zu dem Spektrum vor der Sublimation einen etwas geringeren Anteil an organischem Material. Die quantitative Auswertung des EDX-Spektrums zeigt, dass das Verhältnis von Cs zu F nahezu identisch geblieben ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Sublimation zu einem kleinen Teil ihren Zweck erfüllt hat. Das ölartige Produkt

am Sublimationsfinger konnte durch  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie weder in  $\text{D}_2\text{O}$  noch in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  identifiziert werden.

Eine weitere Aufarbeitung des Feststoffes wurde bei den bisherigen Ergebnissen für nicht sinnvoll angesehen. Zum einen würde es zu lange dauern, den gesamten organischen Anteil abzutrennen, und zum anderen ist bei der Betrachtung des Fluoridanteils im EDX-Spektrum der eventuell vorhandene Anteil an Cesiumfluorid zu gering.

Ein Problem bei der Synthese in Toluol ist die sehr schlechte Löslichkeit des Cesiumdiethylmalonats. Bei dieser eher heterogenen Reaktion konnte nicht bestimmt werden, ob sich ein neuer Feststoff gebildet hat, oder ob das Cesiumdiethylmalonat wieder ausgefallen ist. Die Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel muss unter Berücksichtigung mehrerer Aspekte erfolgen. Einerseits muss das Lösungsmittel polar genug sein, um die Edukte zu lösen, andererseits darf es nicht so polar sein, dass das Cesiumfluorid wieder in Lösung geht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lösungsmittel getestet, wobei nur Pyridin und Acetonitril die Anforderungen erfüllten. Diese Lösungsmittel vermögen durch ihre Polarität die Edukte zu lösen, jedoch nicht die entstehenden Salze. Daher wurden die Reaktionen unter gleichen Bedingungen in Pyridin wiederholt und ein weißer hygroskopischer Feststoff isoliert. Abbildung 3-9 zeigt die REM-Aufnahme und das aufgenommene EDX-Spektrum des ausgefallenen und isolierten Feststoffes aus der Reaktion von Cesiumdiethylmalonat mit Benzoylfluorid in Pyridin.

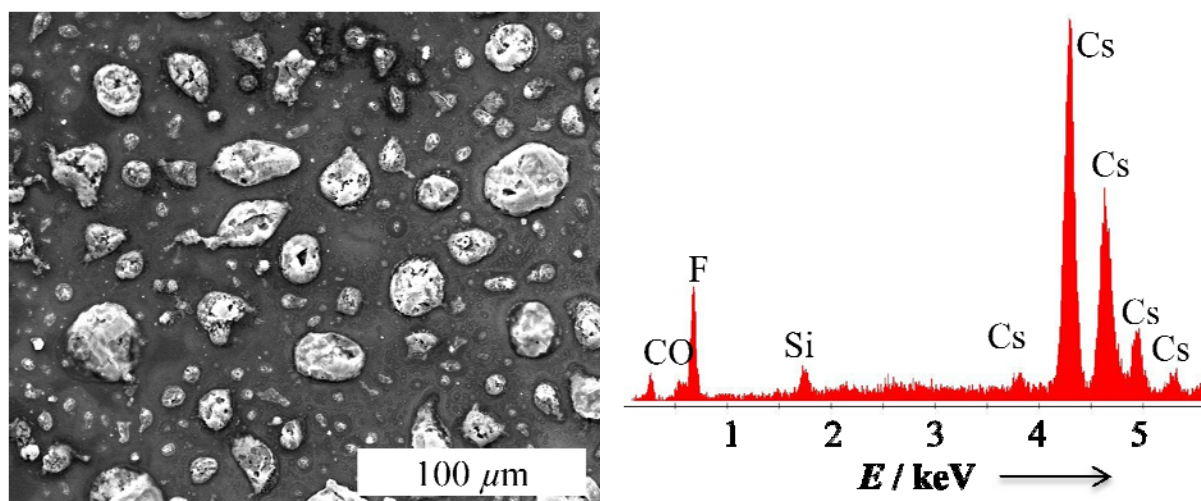
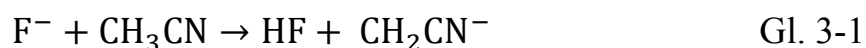


Abbildung 3-9: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) des isolierten Feststoffes aus der Reaktion des Caesiumdiethylmalonats mit Benzoylfluorid in Pyridin bei Raumtemperatur für drei Tage.

Die REM-Aufnahme zeigt keine homogenen Kristalle. Bei dem abgebildeten Feststoff und dessen Morphologie scheint es sich um Trocknungseffekte, die beim Eintrocknen der Dispersion entstanden sind, zu handeln. Bei der Betrachtung des EDX-Spektrums ist eine deutliche Erniedrigung des Kohlenstoff- und Sauerstoffanteils zu erkennen. Die thermogravimetrische Untersuchung des Feststoffes bestätigt eine Verringerung des Massenanteils des organischen Materials von 47 % auf 18 %. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm sollte Aufschluss über die Existenz von Caesiumfluorid geben, konnte aber aufgrund der Hygroskopie des Feststoffes nicht durchgeführt werden.

Durch die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, den organischen Anteil des Feststoffes um ca. 30 % zu reduzieren, obgleich die Morphologie immer noch keine kristalline Struktur aufweist. Aus diesem Grund wurde die Reaktion in dem Lösungsmittel Acetonitril durchgeführt. Allerdings darf die Reaktivität eines „nackten“ Fluoridions nicht unterschätzt werden. NMR-Untersuchungen von

WILSON *et al.*<sup>[91]</sup> beschreiben unter anderem die Reaktion von Fluoriden mit verschiedenen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Acetonitril und Dichlormethan (Gl. 3-1 bis 3-3).



Falls das Fluoridion wirklich in der Lage ist, ein Proton vom verwendeten Lösungsmittel Acetonitril zu abstrahieren oder ein Halogenaustausch mit dem Dichlormethan erfolgt, wäre das Lösungsmittel nicht geeignet. Eigene durchgeführte NMR-Untersuchungen mit kommerziell erhältlichem Caesiumfluorid und Acetonitril konnten die Beobachtungen von Wilson nur bedingt bestätigen. Es konnten zwar eine Deprotonierung beim Acetonitril und ein Halogenaustausch beim Dichlormethan beobachtet werden, dies allerdings erst nach Reaktionszeiten von mehr als 10 Tagen und Temperaturen von über 50 °C. Da die Reaktionszeiten und -temperaturen in unserem Falle unter 10 Tagen und unter 50 °C liegen, wurde Acetonitril als Lösungsmittel für weitere Syntheseveruche verwendet.

Die Reaktion erfolgte wiederum bei Raumtemperatur und über eine Reaktionszeit von drei Tagen. Abbildung 3-10 zeigt die resultierenden REM-Aufnahmen der auf dem Silicium-Wafer aufgetropften und eingetrockneten Dispersion aus Acetonitril.

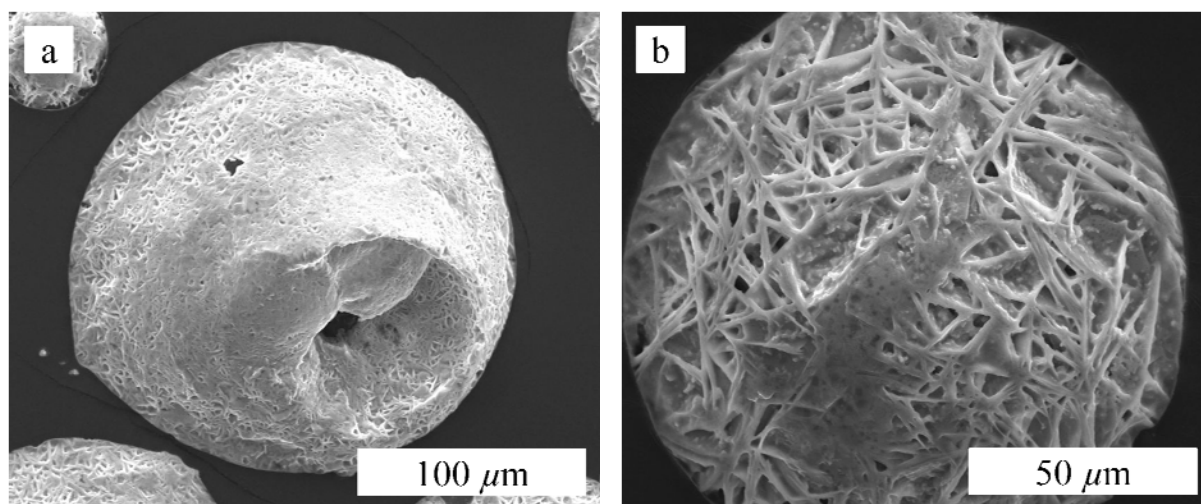


Abbildung 3-10: REM-Aufnahmen von Cäsiumfluorid aus der Reaktion des Cäsiumdiethylmalonats mit Benzoylfluorid in Acetonitril bei Raumtemperatur für drei Tage; a) bei 1000-facher und b) bei 2500-facher Vergrößerung

Durch die Reaktion von Cäsiumdiethylmalonat mit Benzoylfluorid in Acetonitril gelang es, den ausgefallenen Feststoff als nadelförmiges kristallines Material zu isolieren. Zwar entspricht die kristalline Struktur des Feststoffes nicht der gewünschten Größe, zeigt aber deutlich den Einfluss des Lösungsmittels auf die Morphologie. Da es sich bei dem isolierten weißen Feststoff um eine sehr hygroskopische Verbindung handelt, konnte auch in diesem Fall kein Röntgenpulverdiffraktogramm angefertigt werden. Dagegen gibt das EDX-Spektrum von der eingetrockneten Dispersion in Abbildung 3-11 Aufschluss über den Anteil an organischem Material und das Verhältnis von Cäsium zu Fluor.

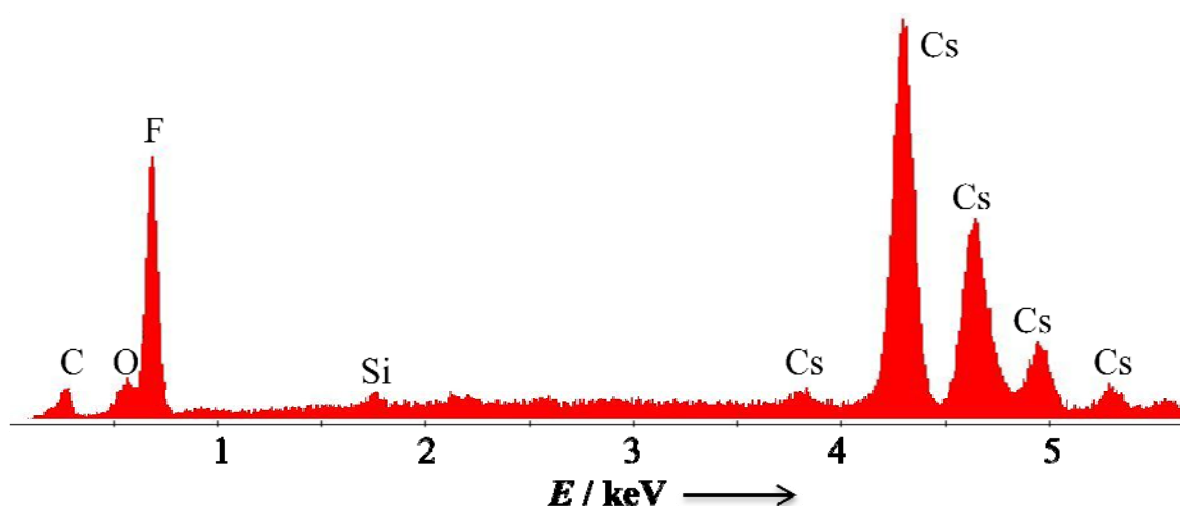


Abbildung 3-11: EDX-Spektrum von Caesiumfluorid aus der Reaktion von Caesiumdiethylmalonat und Benzoylfluorid in Acetonitril bei Raumtemperatur für drei Tage.

Im EDX-Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass der organische Anteil im Gegensatz zu der Reaktion in Pyridin noch weiter abgenommen hat. Die thermogravimetrische Analyse des Feststoffes ergab einen Massenverlust von 11 % und bestätigt damit die weitere Reduzierung des organischen Materials an den Partikeln. Die quantitative Analyse mittels EDX bestätigt das 1:1 Verhältnis von Caesium zu Fluor. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der synthetisierten Substanz um Caesiumfluorid handelt.

Bisher wurde der Lösungsmiteinfluss auf das Reaktionsprodukt Caesiumfluorid untersucht und dokumentiert. Eine weitere Möglichkeit, die Produkte zu beeinflussen, liegt in der Variation der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies kann zum Beispiel durch Variation der Temperatur oder durch die Verwendung verschiedener Edukte realisiert werden. Um den Einfluss der Edukte auf die Kristallisation zu überprüfen, wurden die Reaktionen mit den kommerziell erhältlichen Fluorverbindungen Phenacylfluorid und Fluoraceton (Abbildung 3-3a und 3-3e) durchgeführt. Diese Edukte weisen wie das zuvor

verwendete Benzoylfluorid als funktionelle Gruppe eine Carbonylgruppe auf, an der die nukleophile Substitution stattfindet. Das Fluoratom wird in den Verbindungen zusätzlich durch eine Methylengruppe vom Carbonylkohlenstoffatom getrennt, wodurch die Auswirkung des -I-Effektes des Fluoratoms verringert wird. Dadurch wird die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs herabgesetzt und somit die Reaktivität verringert. Um den Einfluss der Carbonylgruppe auszuschließen und nur den Einfluss des -I-Effektes zu beobachten, wurde Benzylfluorid synthetisiert (Abbildung 3-3c). Um die Wirkung der elektrochemischen und sterischen Veränderungen der aufgezählten Verbindungen zu überprüfen, wurden die Reaktionen erneut in Acetonitril bei Raumtemperatur über eine Reaktionszeit von drei Tagen durchgeführt. Die Auswertungen dieser Experimente zeigten allerdings analoge Ergebnisse zum Benzoylfluorid. Keiner der isolierten Feststoffe aus der Reaktion von Caesiumdiethylmalonat mit den Fluorverbindungen Phenacylfluorid, Fluoraceton und Benzylfluorid enthielt Caesiumfluorid. Aufgrund der Abwesenheit von Caesiumfluorid im Feststoff wurden keine weiteren Analysen durchgeführt.

Die Erniedrigung der Reaktivität durch den Wechsel der Edukte hat nicht zum gewünschten Ziel geführt. Nun stellt sich die Frage, wie das System reagiert, wenn die Reaktivität noch weiter verringert wird. Hierfür musste eine Fluorverbindung synthetisiert werden, die über keine Carbonylgruppe verfügt und eine starke Bindungsenergie zum Fluor hat. Dabei fiel die Wahl auf eine Silicium-Fluor-Bindung, die eine Bindungsenergie von  $595 \text{ kJ mol}^{-1}$  hat und damit um ca.  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  stärker ist als eine Kohlenstoff-Fluor-Bindung.<sup>[60]</sup> Ein geeignetes Reagenz, welches eine Silicium-Fluor-Bindung trägt, ist das Trimethylsilylfluorid (TMSF). Für die Herstellung des TMSF wurde die homologe Chlorverbindung Trimethylsilylchlorid (TMSCl) auf trockenes



Zinkfluorid getropft. Das ausgasende TMSF mit einem Siedepunkt von 16 °C wurde über eine Vigreux-Kolonne geleitet und in einen mit Stickstoff gekühlten Kolben einkondensiert. Aufgrund des geringen Siedepunktes des TMSF wurden die folgenden Reaktionen bei geringerer Temperatur durchgeführt. Aus den vorherigen Versuchen hat sich gezeigt, dass die Synthesen in Acetonitril zu den besten Ergebnissen führten. Daher wurden die Versuche bei 5 °C in Acetonitril durchgeführt, wobei die Temperatur während der gesamten Reaktionszeit mit einem Kryostaten konstant gehalten wurde. Bei Zugabe des TMSF fiel sofort ein Feststoff aus, welcher isoliert und aufgearbeitet wurde. Abbildung 3-12 zeigt die REM-Aufnahme und das EDX-Spektrum des isolierten Feststoffes aus der Reaktion von Caesiumdiethylmalonat mit TMSF in Acetonitril für drei Tage bei 5 °C.

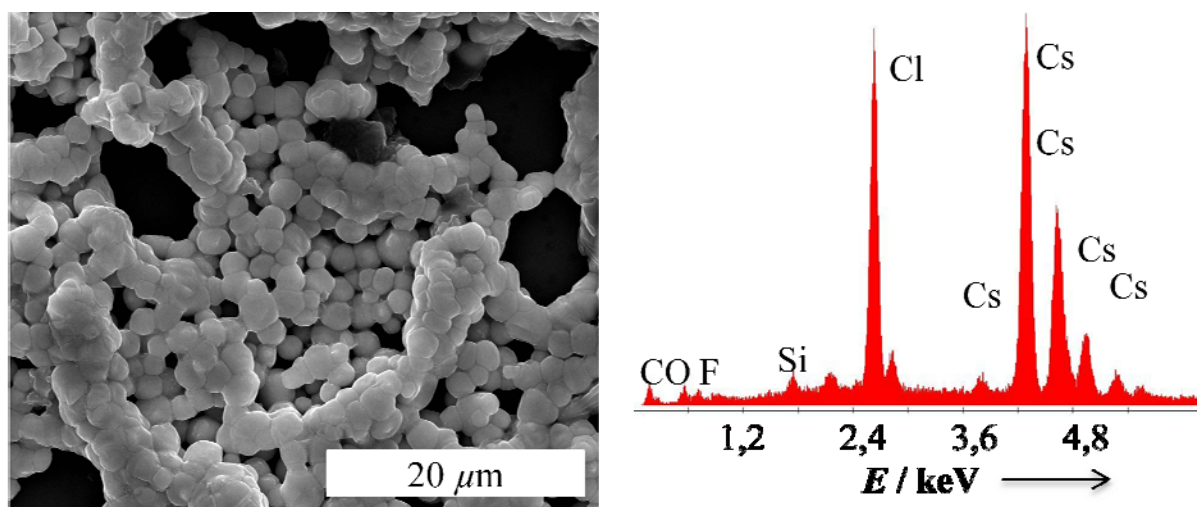


Abbildung 3-12: REM-Aufnahme (links) und EDX-Spektrum (rechts) von Caesiumchlorid aus der Reaktion von Caesiumdiethylmalonat und Trimethylsilylfluorid in Acetonitril bei Raumtemperatur für drei Tage.

Anhand der REM-Aufnahme lassen sich Partikel mit einer sphärischen Geometrie und einer Größe von ca. 650 nm erkennen. Die Aufnahmen zeigen, dass die Partikel stark agglomeriert sind. Dies begründet den sofortigen

Niederschlag bei der Zugabe des TMSF. Das EDX-Spektrum zeigt nur einen geringen Anteil an Kohlenstoff, Sauerstoff und Fluor und einen großen Anteil an Caesium und Chlor. Die CHN-Elementaranalyse bestätigt mit einem Massenanteil von 0,15 %, den sehr geringen Anteil an organischem Material. Für die Identifizierung des isolierten Feststoffes wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm angefertigt, welches in Abbildung 3-13 zu sehen ist.

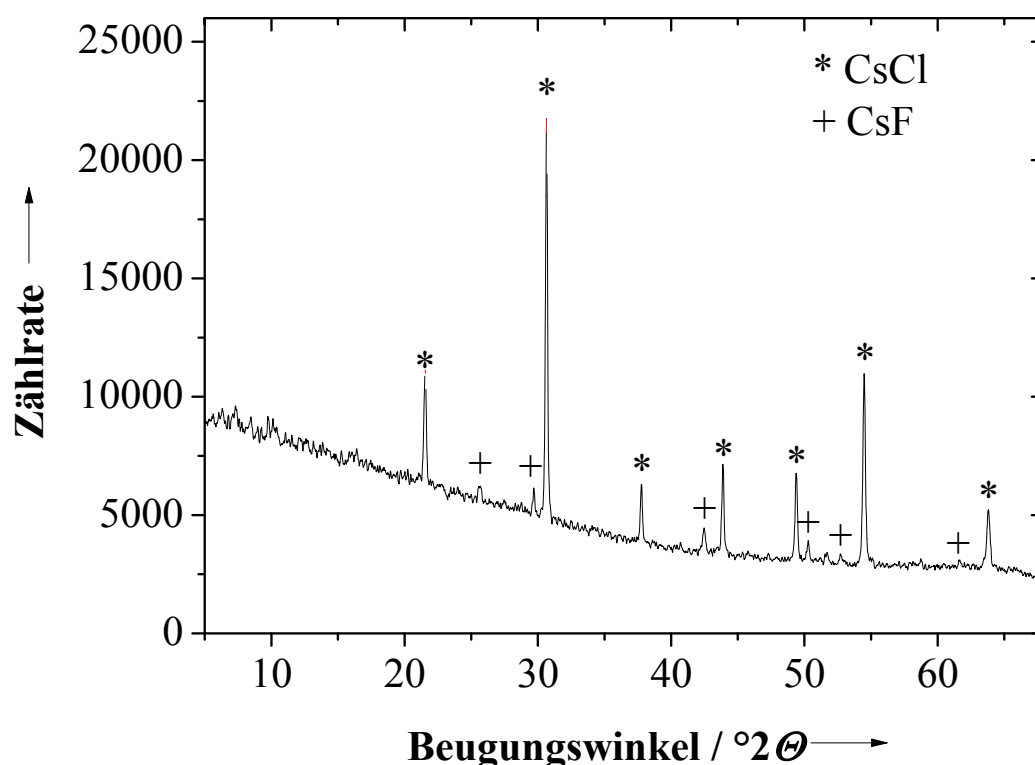


Abbildung 3-13: Röntgenpulverdiffraktogramm des isolierten Feststoffes aus der Reaktion von Caesiumdiethylmalonat und Trimethylsilylfluorid in Acetonitril bei Raumtemperatur für drei Tage.

Die Reflexe in dem angefertigten Röntgenpulverdiffraktogramm konnten eindeutig denen des Caesiumfluorids und Caesiumchlorids zugeordnet werden. Unklar war zunächst, woher die Reflexe des Caesiumchlorids stammten. Um die Chloridquelle zu identifizieren, wurde das synthetisierte TMSF bei tiefen

Temperaturen in ein Young-NMR-Röhrchen überführt und mit einer Teflondichtung luftdicht verschlossen. Von der Flüssigkeit wurden ein  $^1\text{H}$ -NMR- (Abbildung 3-14) und ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 3-15).

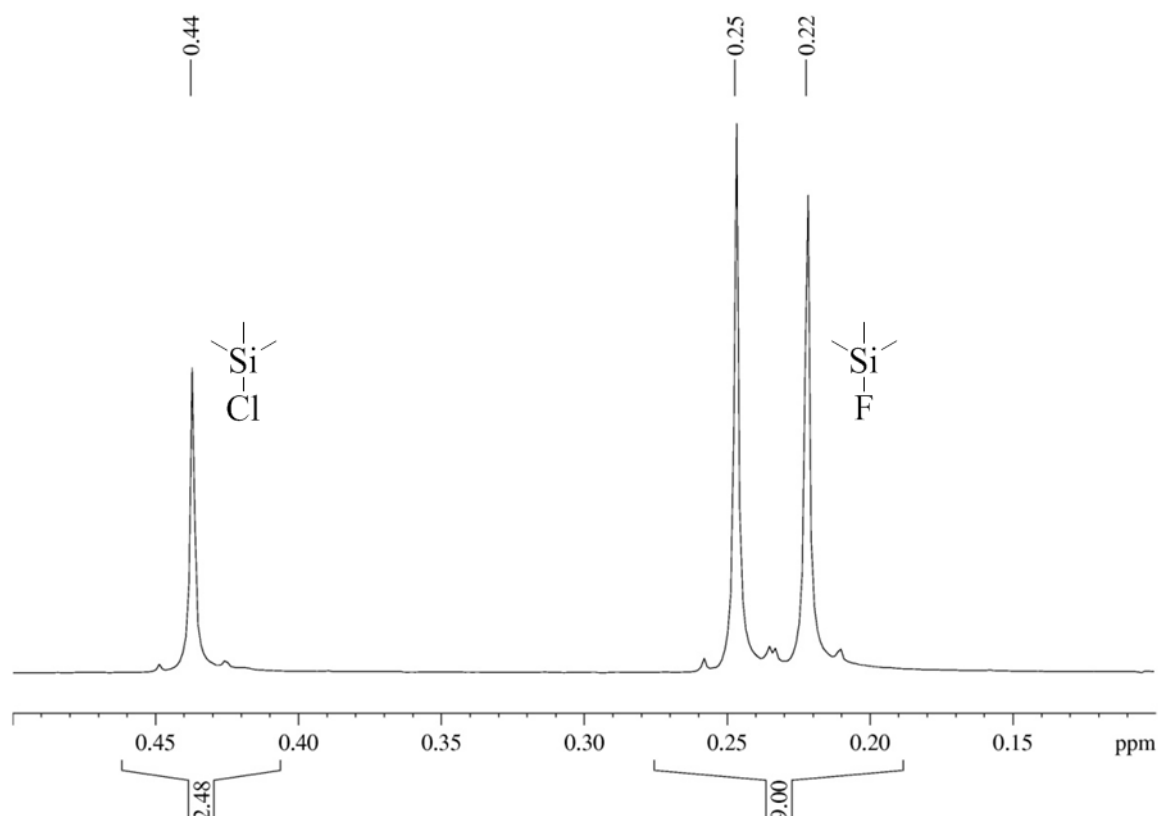


Abbildung 3-14:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des aus Trimethylsilylchlorid mit Zinkfluorid in Acetonitril synthetisierten Trimethylsilylfluorids

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt drei Signale im Hochfeld bei einer Verschiebung zwischen 0,2 ppm und 0,5 ppm. Dies ist der typische Bereich von  $\text{CH}_3$ -Gruppen in Silanen. Die Signale bei 0,22 ppm und 0,25 ppm können dem TMSF zugeordnet werden, das Signal bei 0,44 ppm dem  $\text{TMSCl}$ . Das Spektrum bestätigt die unvollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung zum TMSF. Bei der Betrachtung der Integrale, kann ein  $\text{TMSCl}$ -Anteil von ca. 25 % berechnet werden.

Die Auswertung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums bestätigt das Vorhandensein von TMSF. Das Aufspaltungsmuster zeigt zehn Hauptsignale, die aus der Kopplung zwischen der TMS-Gruppe und dem Fluor entstehen. Die Satelliten zeigen das gleiche Aufspaltungsmuster und entstammen der Kopplung zwischen  $^{29}\text{Si}$  und  $^{19}\text{F}$ .

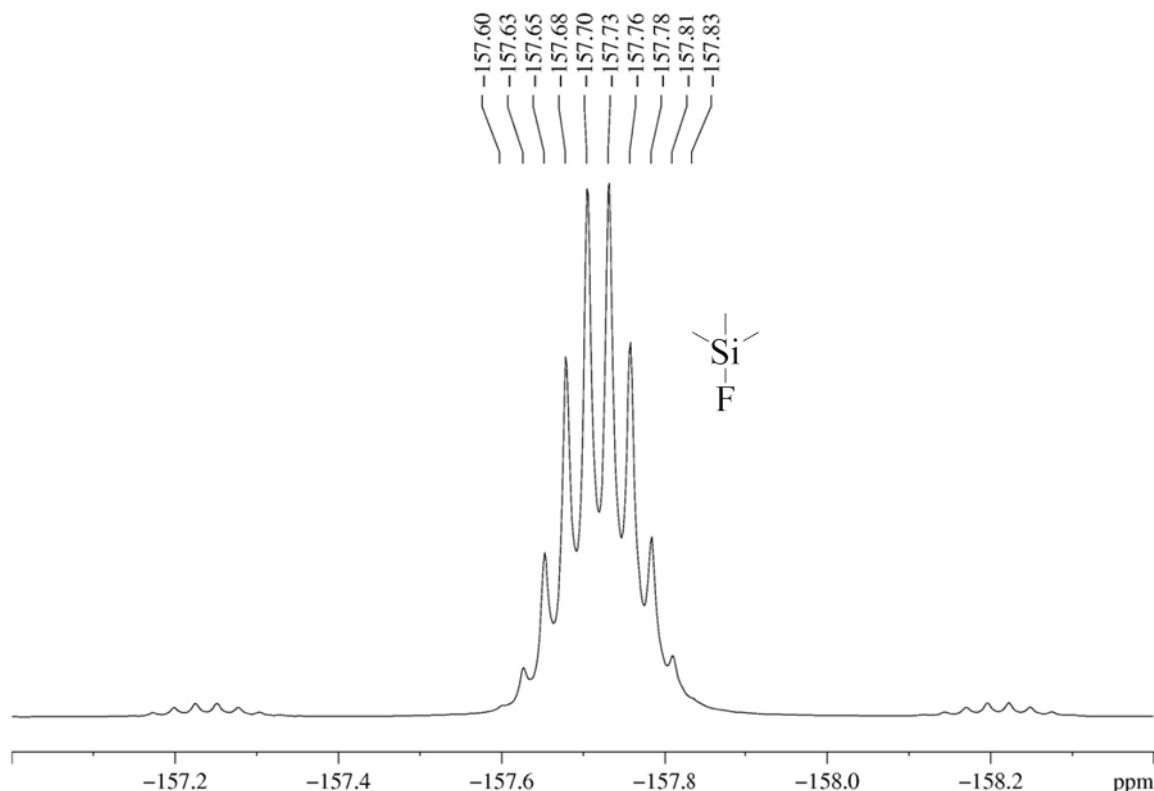


Abbildung 3-15:  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum des aus Chlortrimethylsilan mit Zinkfluorid in Acetonitril synthetisierten Trimethylsilylfluorids

Während dieser Arbeit gelang es nicht, dass TMSF in höherer Reinheit herzustellen. Die Reaktion von Caesiumdiethylmalonat mit dem Gemisch aus TMSF und  $\text{TMSCl}$  führte immer zu einem Gemisch aus Caesiumchlorid und Caesiumfluorid oder nur zu Caesiumchlorid.

Die Umsetzung des Caesiumdiethylmalonats mit dem Gemisch aus TMSF und TMSCl erfolgt sehr schnell, was anhand des ausfallenden Feststoffes zu beobachten war. Angesichts der Bindungsenergien der Halogene Chlor ( $489 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und Fluor ( $595 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) zu Silicium kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion zum Caesiumchlorid kinetisch bevorzugt ist. Unter diesem Aspekt wurde die Reaktion erneut durchgeführt und nach der Zugabe des Gemisches aus TMSF und TMSCl der ausfallende Feststoff sofort von der Mutterlauge abgetrennt. Der Überstand wurde für weitere drei Tage bei  $5^\circ\text{C}$  gerührt und danach aufgearbeitet, jedoch konnte kein weiterer Feststoff isoliert werden. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert und bestätigt, dass es sich bei dem Feststoff wie erwartet nur um Caesiumchlorid handelt.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum der Mutterlauge in  $\text{D}_2\text{O}$  gibt keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Fluor. Die Abwesenheit von Caesiumfluorid im ausgefallenen Feststoff sowie Fluor in der Mutterlauge lässt vermuten, dass sich bei der Reaktion leicht flüchtige Fluorsilane gebildet haben die während des Trocknen des Feststoffes bzw. Konzentrieren der Mutterlauge im Vakuum entfernt wurden.

Es konnte bisher gezeigt werden, dass die Reaktion in Acetonitril am besten für die Synthese von Caesiumfluorid als Produkt einer Salzeliminierungsreaktion geeignet ist. In Acetonitril bei Raumtemperatur mit Benzoylfluorid und bei Reaktionszeiten von drei Tagen gelang es, kristallines Caesiumfluorid zu synthetisieren (Abbildung 3-10). Die Verwendung von Acetonitril im Gegensatz zu den anderen verwendeten Lösungsmitteln hat auch dazu beigetragen, den Massenanteil an organischem Material stark zu reduzieren.

Tabelle 3-3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Synthesen zum Caesiumfluorid

Lösungs- mittel	Halogen- verbindung	Reaktions- zeit	Reaktions- temperatur	Gew.% organisches Material
<b>Toluol</b>	Benzoylfluorid	3 d	RT	47
<b>Pyridin</b>	Benzoylfluorid	3 d	RT	18
<b>Acetonitril</b>	Benzoylfluorid	3 d	RT	11

In der Einleitung wurden mögliche Anwendungen von Caesiumfluorid aufgezählt. Eine davon ist die von ANDO *et al.* vorgestellte Anwendung als Protonenakzeptor und Aktivator für die Methylierung von Phenolen mit Iodmethan (Abbildung 3-2). Um die hier synthetisierten Caesiumfluoridpartikel (Abbildung 3-10) auf diese Fähigkeit zu überprüfen und mit den Literaturwerten zu vergleichen wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Methylierung durchgeführt. Dazu wurden die synthetisierten Caesiumfluoridpartikel mehrere Stunden im Vakuum bei 120 °C getrocknet. Das molare Verhältnis von Phenol zu Iodmethan zu Caesiumfluorid betrug 1:2:5. Die durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie berechneten Ausbeuten der Methylierung wurden mit den veröffentlichten Daten von ANDO *et al.* verglichen (Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4: Ausbeute der Methylierung von Phenol mit Iodmethan bei Raumtemperatur unter Verwendung unterschiedlicher Alkalimetallfluoride in Acetonitril<sup>[98]</sup>

MF	0,5 h	1 h	24 h	48 h
<b>LiF</b>	-	-	-	0 <sup>a)</sup>
<b>NaF</b>	-	-	-	0 <sup>a)</sup>
<b>KF</b>	-	1 <sup>a)</sup>	-	7,6 <sup>a)</sup>
<b>CsF</b>	19,5 <sup>a)</sup>	31 <sup>a)</sup>	-	100 <sup>a)</sup>
<b>CsF<sup>c)</sup></b>	2 <sup>c)</sup>	4 <sup>c)</sup>		

a) Ausbeute durch GLPC bestimmt b) in dieser Arbeit synthetisierte Caesiumfluoridpartikel (Abbildung 3-10) c) Ausbeute durch <sup>1</sup>H-NMR bestimmt

Das Ergebnis der Methylierung mit den synthetisierten Caesiumfluoridpartikeln zeigt, dass die Ausbeute geringer ist als in der Literatur angegeben. Nach einer Stunde Reaktionszeit lag der Umsatz bei 4 % und es konnten somit nur 19 % der in der Literatur angegebenen Ausbeute erreicht werden. Erklärbar ist dies mit der noch vorhandenen Schicht an organischem Material an den Kristallen, sodass keine Reaktion an der Oberfläche möglich ist. Ein Weiteres Problem bei diesem Vergleich ist, dass ANDO *et al.* nicht angeben, wie groß und welche Reinheit die verwendeten Alkalimetallfluoridpartikel haben.

An dieser Stelle muss konstatiert werden, dass es nicht möglich ist, nanoskaliges Caesiumfluorid unter den hier untersuchten experimentellen Bedingungen zu synthetisieren. Hier stellte sich nun die Frage, ob es allgemein unmöglich ist, nanoskalige Caesiumhalogenide herzustellen. Aus diesem Grund wurde versucht, die Caesiumverbindung mit dem schwereren Halogenid Chlor zu synthetisieren.

### 3.1.3 Caesiumchlorid - Ergebnisse und Diskussion

Die bisher experimentell erhaltenen Erkenntnisse über den Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Menge an anhaftendem organischen Material und die Morphologie der Kristalle sowie die Beobachtungen des Einflusses der Edukte auf die zu synthetisierenden Partikel wurden für die weiteren Untersuchungen verwendet. Um möglichst kristalline Produkte mit einem geringen organischen Massenanteil zu erhalten, wurden sämtliche Reaktionen in Acetonitril oder Pyridin durchgeführt. Die Geschwindigkeit einer nukleophilen Substitution des Typs  $S_N2$  unter anderem von der Art der Abgangsgruppe ab. Bei den Halogenen gilt die Reihenfolge Iod > Brom > Chlor > Fluor,<sup>[104]</sup> wobei Iod eine sehr gute und Fluor eine sehr schlechte Abgangsgruppe ist. Folglich verlaufen die Reaktionen mit Chlor als Abgangsgruppe schneller als mit Fluor. Daher wurden die Reaktionszeiten auf eine Stunde verkürzt. Um den Einfluss der Temperatur auf Partikelgröße, Morphologie und Anteil an organischem Material zu Überprüfen wurde die Synthese bei -40 °C, 22 °C und 40 °C durchgeführt. Die Strukturen der verwendeten kommerziell erhältlichen Edukte sind in Abbildung 3-16a bis 3-16f dargestellt. Nach beendeter Reaktion wurde der Niederschlag abzentrifugiert und so oft mit Acetonitril gewaschen bis der Überstand nach der Zentrifugation farblos war. Danach wurde der Feststoff redispergiert und die Dispersionen auf einen Silicium-Wafer getropft. Die Bestimmung der Größe und Zusammensetzung des Niederschlags erfolgte mittels REM, EDX und EA.

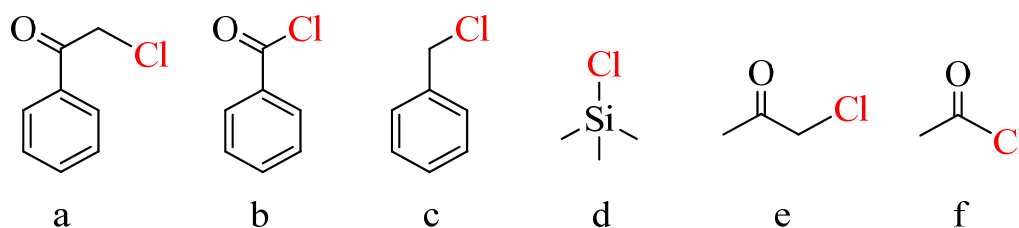


Abbildung 3-16: Verwendete Chlorverbindungen für die Synthese von Alkalimetallchloriden mit Caesiumdiethylmalonat



Ausgewählte Partikel aus der Reaktion in Pyridin sind auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 3-17 zu sehen. Die Aufnahmen zeigen homogene Partikel, deren Größe je nach Reaktionsbedingungen bei a) 225 nm, b) 600 nm, c) 900 nm und d) 1500 nm liegt. Die Partikel haben eine kugelförmige bis kubische Struktur und liegen teilweise agglomeriert vor.

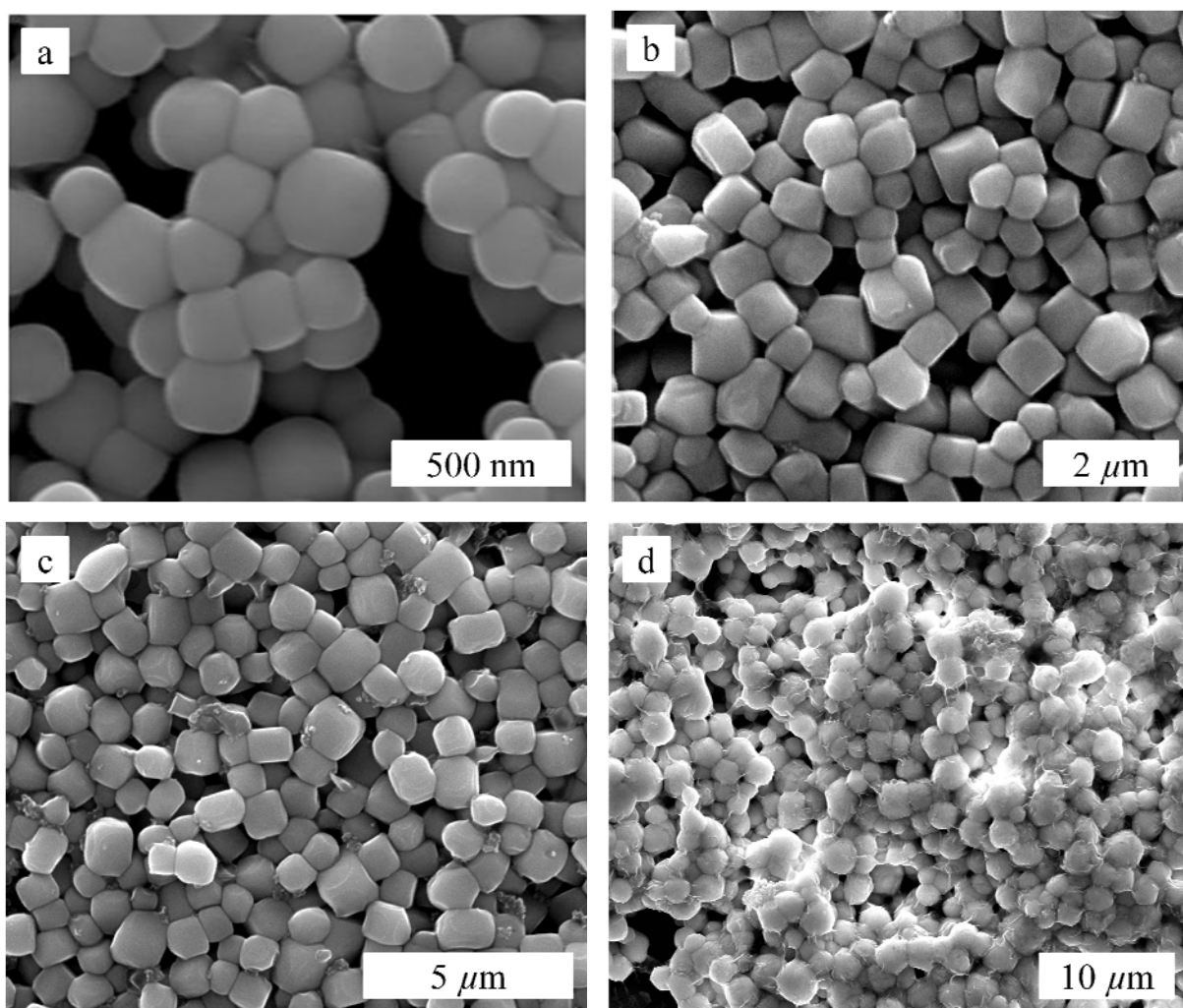


Abbildung 3-17: REM-Aufnahmen der Caesiumchloridpartikel aus der Reaktion in Pyridin: Die Reaktionsbedingungen können Tabelle 3-5 unter der angegebenen Versuchsnummer entnommen werden: a) Nr. 2, b) Nr. 19, c) Nr. 16, d) Nr. 23

In Abbildung 3-18 ist ein EDX-Spektrum der synthetisierten Caesiumchloridpartikel gezeigt, welches stellvertretend für alle synthetisierten Partikel ist. Die Spektren unterscheiden sich nur in den Intensitäten vom Kohlenstoff und Sauerstoff. Anhand der Signale im Spektrum ist die Anwesenheit von Caesium und Chlor zu erkennen. Die quantitative Berechnung der Signale ergab ein molares Elementverhältnis von 1:1.

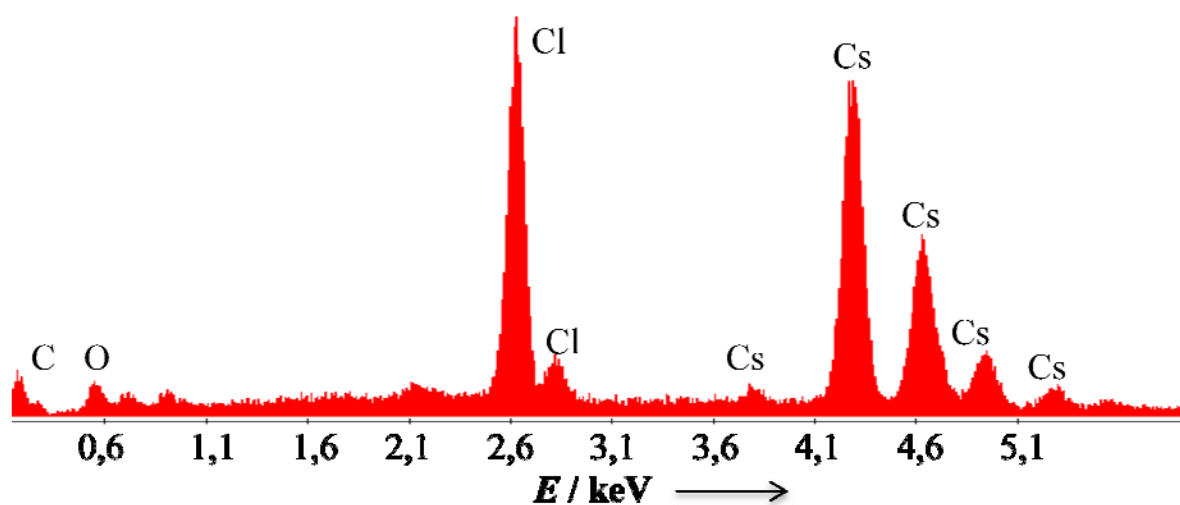


Abbildung 3-18: EDX-Spektrum der Caesiumchloridpartikel aus der Reaktion von Caesiumdiethylmalonat und Benzoylfluorid in Acetonitril bei 22 °C für eine Stunde.

Zur eindeutigen Identifizierung der Feststoffe wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen und die gemessenen Reflexe mit den Literaturreflexen der Datenbank ICDD verglichen. Da sich die Pulverdiffraktogramme der einzelnen aufgearbeiteten Feststoffe praktisch nicht unterscheiden, ist in Abbildung 3-19 ein Pulverdiffraktogramm exemplarisch gezeigt.

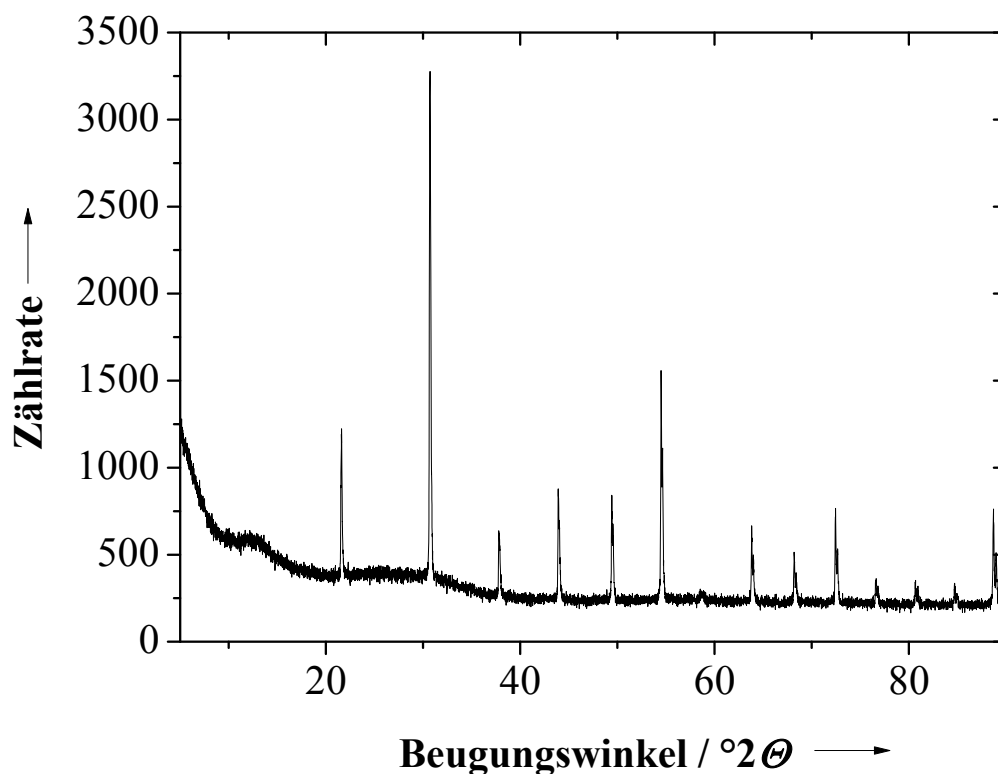


Abbildung 3-19: Röntgenpulverdiffraktogramm der Caesiumchloridpartikel aus der Reaktion von Caesiumdiethylmalonat und Benzoylfluorid in Acetonitril bei 22 °C für eine Stunde.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt scharfe Reflexe, was darauf zurückzuführen ist, dass es sich um kristalline Materialien handelt. Alle gemessenen Reflexe stimmen mit denen aus der Datenbank für Caesiumchlorid überein, sodass der Feststoff eindeutig als Caesiumchlorid identifiziert ist.

In Tabelle 3-5 sind eine Übersicht der durchgeführten Synthesen bei Verwendung der in Abbildung 3-16 aufgeführten Edukte und die analytischen Ergebnisse aufgeführt. Die Größenbestimmungen erfolgten durch Auswertung der REM-Aufnahmen. Der Anteil an organischem Material wurde durch die CHN-Elementaranalyse bestimmt. Die Tabelle ist nach ansteigendem summiertem Massenanteil der CHN-Ergebnisse geordnet.

Tabelle 3-5: Synthese von CsCl aus Caesiumdiehtylmalonat, geordnet nach ansteigendem Massenanteil an organischem Material,  $t$  = eine Stunde

Nr.	Lösungsmittel	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	Edukt	Ausbeute / %	Partikelgröße / nm	CHN / Gew.%
1	Pyridin	40	d	59	900	< 0.1
2	Pyridin	-40	d	60	225	< 0.1
3	Pyridin	40	f	85	450-1350	< 0.1
4	Pyridin	22	d	57	450-1350	< 0.1
5	Acetonitril	40	d	60	> 3000	< 0.1
6	Acetonitril	-40	f	93	> 2500	< 0.1
7	Acetonitril	40	f	95	> 1000	< 0.1
8	Acetonitril	22	d	57	> 1000	< 0.1
9	Acetonitril	-40	d	63	> 1500	0.10
10	Acetonitril	22	f	95	> 1000	0.10
11	Acetonitril	40	a	59	> 3000	0.14
12	Acetonitril	40	e	57	> 1800	0.15
13	Acetonitril	22	e	55	> 1000	0.15
14	Acetonitril	22	a	62	> 1800	0.16
15	Pyridin	22	f	87	450-900	0.20
16	Pyridin	40	e	33	900	0.21
17	Pyridin	-40	f	84	> 1500	0.23
18	Pyridin	40	a	37	900-1350	0.33
19	Pyridin	-40	e	39	600	0.37
20	Pyridin	22	a	34	900-4000	0.37
21	Acetonitril	-40	e	57	> 1500	0.39
22	Pyridin	22	e	37	450-2000	0.41
23	Pyridin	-40	a	35	1500	0.52
24	Acetonitril	-40	a	58	> 2000	1.52

a) Phenacylchlorid, d) Trimethylsilylchlorid, e) Acetylchlorid, f) Chloraceton

Auffällig ist der sehr geringe Anteil an vorhandenem organischem Material an allen submikrometergroßen Caesiumchloridpartikeln im Vergleich zu denen des synthetisierten Caesiumfluorids. Dabei wird deutlich, dass das verwendete Lösungsmittel keinen Einfluss darauf nimmt, wie viel organisches Material sich auf den Partikeln absetzt. Wie beim Caesiumfluorid war es nicht möglich, den Rest des anhaftenden organischen Materials an den Partikeln durch Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln zu entfernen. Auch die Behandlung der Partikel mit Ultraschall und anschließendes Waschen blieben erfolglos. Offensichtlich herrschen so starke Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche, dass diese nicht abgetrennt werden kann.

Aufgrund des geringen Anteils an organischem Material neigen die Partikel durch die fehlende sterische Stabilisierung sehr stark zur Agglomeration. Versuche, die Partikel in verschiedenen Lösungsmitteln zu redispergieren, um stabile Dispersionen für die Größenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung zu erhalten, waren erfolglos.

Bei Betrachtung der Menge an analysiertem organischem Material im Zusammenhang mit den eingesetzten Edukten ist die Tendenz erkennbar, dass beim Einsatz der kleineren Edukte  $\text{TMSCl}$  und Acetylchlorid am wenigsten organisches Material an den Partikeln haftet. Die Synthesen in dem Lösungsmittel Acetonitril führen in den meisten Fällen zu größeren Partikeln mit einer inhomogenen Partikelgrößenverteilung.

Die Tabelle 3-5 zeigt auch, dass die Verwendung des kleinen Eduktes Acetylchlorid zu den höchsten Ausbeuten führt. Die Größe des Moleküls kann aber nicht alleiniger Grund für die hohe Ausbeute sein, sonst würde die Reaktion mit  $\text{TMSCl}$  zu gleichen oder mindestens ähnlichen Ausbeuten führen. Aufschluss darüber gibt die Betrachtung der Auswirkung der unterschiedlichen

Bindungsenergien zwischen der Silicium-Chlor-Bindung und der Kohlenstoff-Chlor-Bindung, die beim zweiten Fall um ca.  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringer ist. Daraus ergibt sich eine geringere Reaktivität des  $\text{TMSCl}$  und folglich eine geringere Ausbeute.

Des Weiteren hat das verwendete Lösungsmittel einen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute. Bei dem Vergleich der Ausbeuten aus den Reaktionen in Pyridin mit denen aus Acetonitril führen letztere bei den Edukten Phenacylchlorid und Chloraceton zu einer Ausbeutesteigerung um ca. 20 %. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Ausbeute zu verstehen, muss die nukleophile Substitution am Alkylhalogenid genauer betrachtet werden. Nach der Deprotonierung des Diethylmalonesters durch das Metallalkoxid greift dieses nukleophil mit dem freien Elektronenpaar das Alkylhalogenid an. In inerten unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Hexan stellt die Reaktion kein Problem dar. Die basischen Lösungsmittel mit freien Elektronenpaaren wie Pyridin oder Acetonitril können in Konkurrenz zum Anion des Malonesters stehen. Arbeiten von RUFF *et al.*<sup>[105]</sup> haben den Reaktionsmechanismus für die nukleophile Substitution von Pyridin an Phenacylchlorid gezeigt (Abbildung 3-20).

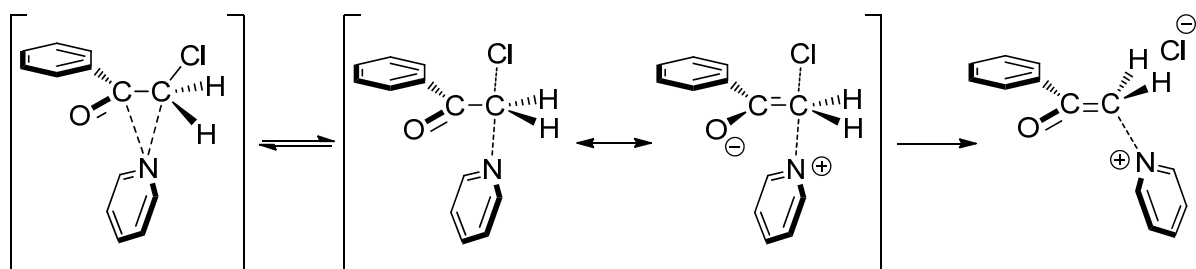


Abbildung 3-20: Mechanismus der Reaktion von Phenacylchlorid mit Pyridin

Der Reaktionsmechanismus in Abbildung 3-20 kann im Prinzip auf alle Lösungsmittel mit einem freien Elektronenpaar übertragen werden, erklärt

allerdings noch nicht, warum die Reaktionen in Acetonitril höhere Ausbeuten ergeben als in Pyridin. Um dies zu begründen, müssen die Basenstärken der verwendeten Lösungsmittel herangezogen werden. Die Basenstärke von Lösungsmitteln wird durch die Donorzahl wieder gegeben und beträgt für Acetonitril 14,1<sup>[106]</sup> und für Pyridin 33,1.<sup>[107]</sup> Die Donorzahl von Pyridin ist damit mehr als doppelt so groß wie die von Acetonitril. Als Folge dessen blockiert das Pyridin im Gegensatz zum Acetonitril viel stärker den Carbonylkohlenstoff des Alkylhalogenids und verhindert so die Umsetzung mit dem Malonester. Das Resultat führt aufgrund der Reversibilität des ersten Schrittes, der Anlagerung des Stickstoff-Elektronenpaares an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Abbildung 3-20), zu einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit. Die Moleküle TMSCl und Acetylchlorid sind davon nicht betroffen. Der Mechanismus in zeigt, die Koordination des Stickstoff-Elektronenpaares an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist. Eine solche Atomanordnung ist bei den Molekülen TMSCl und Acetylchlorid nicht vorhanden und kann folglich nicht von einem Lösungsmittelmolekül blockiert werden.

Einen weiteren Einfluss hat das Lösungsmittel auf die Größenverteilung der Partikel. Wie aus Tabelle 3-5 hervorgeht, führen die Synthesen in Pyridin meist zu einer homogenen Partikelverteilung. Dagegen konnten Partikel aus den Reaktionen in Acetonitril nur als inhomogene Mischungen isoliert werden.

### **3.1.4 Zusammenfassung**

Die Synthese von nanoskaligem Caesiumfluorid konnte im gewünschten Maße nicht erreicht werden. Wechsel der Lösungsmitteln und Edukten führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie der gebildeten Partikel hat. So ist es während dieser Arbeit gelungen,

submikrometergroße Kristalle von Caesiumfluorid zu synthetisieren (Abbildung 3-10). Diese sind zwar aufgrund der Größe für weitere Anwendungen nicht geeignet, zeigen aber, dass es prinzipiell möglich ist, mit der gewählten Syntheseroute kristalline Verbindungen herzustellen und zu isolieren. Ein weiteres Problem stellt bei Reaktivitätsuntersuchungen der Rest an organischem Material dar, der mit einem Massenanteil von ca. 10 % noch einen erheblichen Einfluss hat. Die Größe der Caesiumfluoridpartikel sowie der Anteil an organischem Material könnten ein Grund für die sehr geringe Reaktivität bei der durchgeführten Methylierung von Phenol sein. Anhand der Experimente und Ergebnisse muss davon ausgegangen werden, dass es nicht möglich ist, über die hier vorgestellte Salzeliminierungsreaktion reines nanoskaliges Caesiumfluorid zu synthetisieren.

Hingegen war die Synthese von nanoskaligem Caesiumchlorid erfolgreich. Hier konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel und Edukte Partikelgrößen von einigen hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern möglich sind. Hinzu kommt, dass der Anteil an organischem Material auf unter 0,1 Gew.% reduziert und gleichzeitig die Ausbeute erhöht wurde.

## **3.2 Synthese und Charakterisierung von nanoskaligem Natriumchlorid**

### **3.2.1 Einführung**

In der Einleitung dieser Arbeit wurde als eines der Ziele die Synthese von nanoskaligem Natriumchlorid definiert. Die Partikel sollen in den folgenden Kapiteln zum Einen zur Bestimmen der Lösungsenthalpie (Kapitel 3.3) und zum Anderen als Template für die Herstellung poröser Polymermembranen (Kapitel 4) eingesetzt werden.



In der Fachliteratur lassen sich nur wenige Beispiele für die direkte Synthese nanoskaliger Natriumchloridpartikel finden. Hier liegt vielmehr der Schwerpunkt in der Untersuchung der hygroskopischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Partikelgröße.<sup>[108-116]</sup> Das ist darauf zurückzuführen, dass der Großteil der in der Natur verbreiteten nanoskaligen Natriumchloridpartikel als atmosphärisches Aerosol auftritt.<sup>[109, 117, 118]</sup> Die in der Literatur angegebenen Syntheserouten basieren auf feine Aerosole, aus denen mittels Gefrier- oder Sprühtrocknung die Natriumchloridkristalle nanoskalig gewonnen werden. Bei diesem apparativ aufwändigen Herstellungsverfahren können Partikel mit Größen zwischen wenigen Nanometern bis zu einigen hundert Nanometern erhalten werden.<sup>[113, 119]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur einfachen Herstellung nanoskaliger Alkalimetallhalogenide haben wir in Abschnitt 3.1 kennengelernt. Dort wurde die Synthese der Caesiumhalogenide aus der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kopplungsreaktion diskutiert. Versuche zur Synthese von nanoskaligem Natriumchlorid über die vorgeschlagene Syntheseroute wurden schon erfolgreich von ANNEN durchgeführt.<sup>[100, 101]</sup> Dabei wurde das Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch bei Raumtemperatur umgesetzt. Dieser beschrittene Syntheseweg von Annen ist eine Modifikation der von PAAL und KÜHN vorgestellten Synthese vom Anfang des 20. Jahrhunderts.<sup>[120-122]</sup> Die wesentlich vorgenommene Modifikation betrifft das verwendete Lösungsmittel, welches ursprünglich Benzol war. Die Modifikation war notwendig, um das in Benzol nur mäßig lösliche Natriumdiethylmalonat aufzulösen. Um die Löslichkeit der Edukte zu erhöhen wird der Reaktionslösung, das dem Alkohol des Esters entsprechende Alkoholat beigefügt. Einerseits erhöht das die Löslichkeit der Edukte und andererseits wird eine mögliche Umesterung zu Produktgemischen vermieden.<sup>[123]</sup>

ANNEN ist es gelungen, unter den angegebenen Bedingungen nanoskalige dispersionsstabile Natriumchloridpartikel zu synthetisieren. Die Auswertung der dynamischen Lichtstreuung an den Partikeln ergab einen *z-Average* von 200 nm und eine Partikelgrößenverteilung im Bereich von 400 nm. Der Polydispersitätsindex (PDI) hatte einen Wert von 0,037 und bestätigte damit die Monodispersität der Suspension. Durch die Reaktionen bei Temperaturen von etwa -80 °C ist es ANNEN gelungen, über den gleichen Reaktionsweg Partikel mit einer Größe von 50 nm zu synthetisieren, allerdings waren diese in Dispersion nicht mehr stabil. Ein weiteres Problem stellte das organische Material um die Natriumchloridpartikel dar, die auch in dieser Arbeit bei der Synthese von Caesiumfluorid beobachtet wurde.

Für den Einsatz der Partikel als Template und für die Herstellung poröser Polymermembranen ist der Anteil an organischem Material nicht von Interesse. Primär stehen die Homogenität der Partikel, die Partikelgröße und die Stabilität der resultierenden Dispersion im Vordergrund. Dagegen ist es für die kalorimetrischen Messungen wichtig, eine Reihe homogener Partikel mit genau definierter Stöchiometrie herzustellen, also frei von organischem Material. Die Ergebnisse aus Abschnitt 3.1 zeigen, dass Morphologie, Partikelgrößenverteilung, Ausbeute und der Anteil an organischen Material um die Partikel stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängen (vgl. Abbildung 3-20). Die Erkenntnisse aus den Synthesen der Caesiumhalogenide, zusammen mit den Vorarbeiten von PAAL, KÜHN und ANNEN, sollten es ermöglichen, beiden Anforderungen gerecht zu werden. Bei der Synthese zum nanoskaligen Natriumchlorid, wird die von ANNEN vorgeschlagene Modifikation übernommen. Zum einen erhöht der Einsatz eines Toluol/Ethanol-Gemischs die Löslichkeit der Edukte, zum anderen verlangt die Substitutionsprüfung den Austausch von Benzol durch Toluol (§ 7 der GefStoffV).

Abbildung 3-21 gibt eine allgemeine Übersicht über die verwendeten Chlorverbindungen (rot), die Synthese zum Ethanolat, dessen Umsetzung mit Malonsäurediethylester zum Natriumdiethylmalonat (blau) und letztendlich die Synthese zum Natriumchlorid. Weiter sind dort die ausgewählten Reaktionsbedingungen und die für die Charakterisierung verwendeten Analysemethoden aufgeführt (grün).

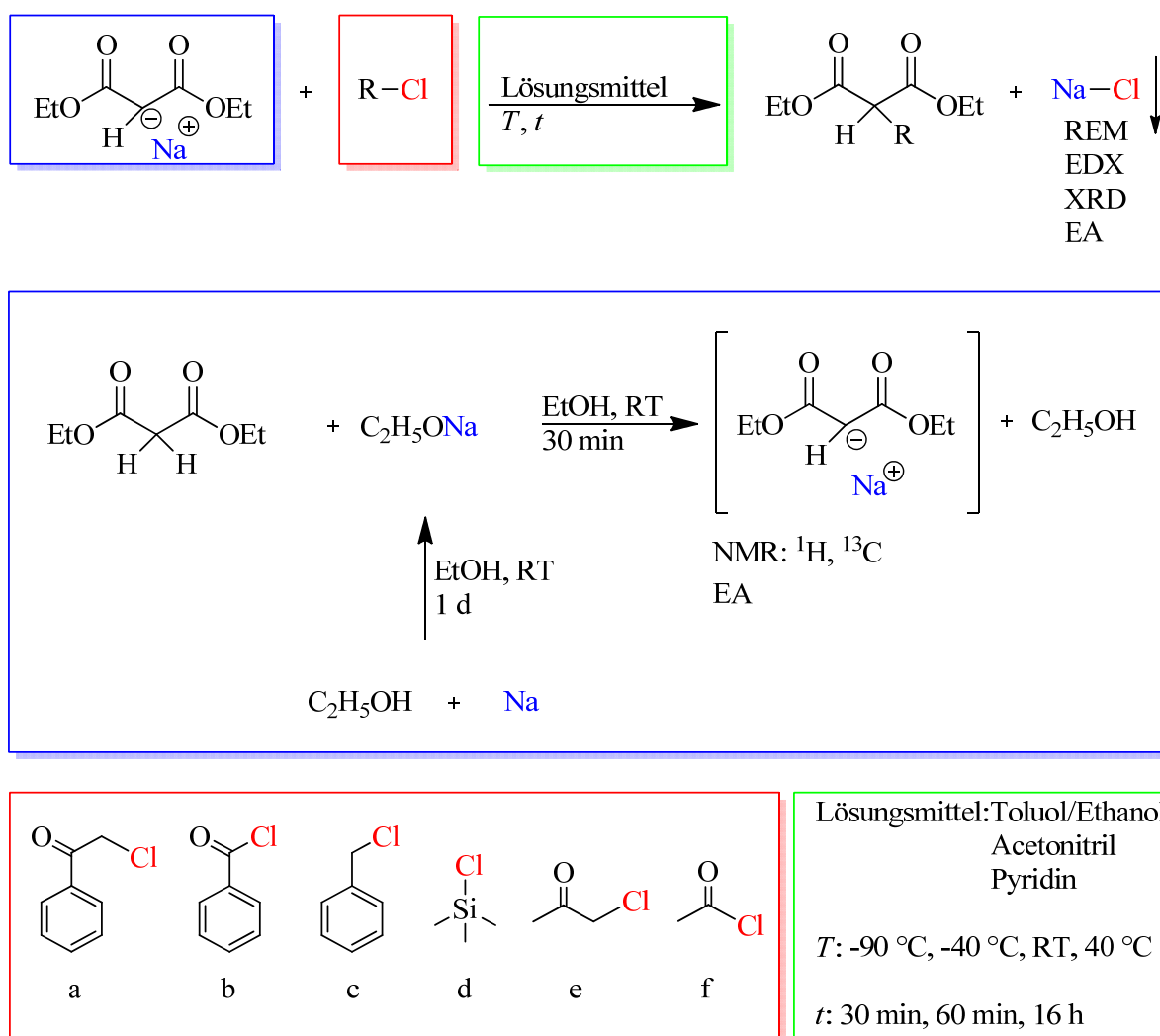


Abbildung 3-21: Allgemeine Übersicht über die verwendeten Edukte und Analysemethoden sowie die gewählten Reaktionsbedingungen und die durchgeführten Synthesen.

### **3.2.2 Ergebnisse und Diskussion**

In der Einführung wurde darauf hingewiesen, dass es nötig ist, zwei verschiedene Arten von Partikeln zu synthetisieren: Auf der einen Seite die homogenen dispersionsstabilen Partikel, bei denen die Stöchiometrie nicht primär von Bedeutung ist, und auf der anderen Seite eine Reihe homogener Partikel, die über eine genaue Stöchiometrie verfügen. Im Folgenden wird zuerst auf die Synthese der dispersionsstabilen nanoskaligen Natriumchloridpartikel für die Herstellung poröser Membranen eingegangen.

#### **3.2.2.1 Natriumchloridpartikel als Template für die Herstellung poröser Membranen**

ANNEN hat gezeigt, dass es möglich ist, homogene dispersionsstabile Natriumchloridpartikel mit wenigen hundert Nanometern herzustellen. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, möglichst kleine Partikel für den Einsatz als Template herzustellen. Daher wird der Ansatz von Annen übernommen und so modifiziert, dass die Partikelgröße, unter Erhalt einer stabilen Dispersion minimiert wird.

Als Einstieg wurde die Synthese von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Gemisch aus Toluol und Ethanol bei Raumtemperatur gewählt. Anders als bei ANNEN wird das Natriumdiethylmalonat nicht *in situ* erzeugt und direkt mit einer Halogenquelle umgesetzt, sondern erst synthetisiert, isoliert und dann in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die Synthese von „sauberen“ Edukten ausgeht und dass keine Nebenprodukte im Natriumdiethylmalonat enthalten sind. Des Weiteren kann die genaue Stöchiometrie eingehalten werden, was bei einer *in situ* Reaktion nicht der Fall ist, da nicht sichergestellt werden kann, dass die Umsetzung zu 100 % stattgefunden hat.

Bei dem Ansatz wurde zuerst das Natriumdiethylmalonat in Toluol aufgenommen und in der Hitze mit gerade so viel Ethanol versetzt, dass eine klare Lösung resultierte. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Menge an verwendetem Ethanol minimiert werden kann. Aufgrund der Löslichkeit von  $5,5 \text{ g L}^{-1}$  Natriumchlorid in Ethanol<sup>[124]</sup> ist es wichtig, den Anteil an Ethanol gering zu halten, um so ein Kristallwachstum der Natriumchloridkristalle über die Ostwald-Reifung<sup>[125]</sup> zu vermeiden. Die Natriumdiethylmalonat-Lösung wurde im weiteren Verlauf mit in Toluol gelöstem Phenacylchlorid versetzt. Schon während der Zugabe konnte eine sofortige Orangefärbung des Reaktionsgemisches beobachtet werden. Die Farbänderung war begleitet von der schnellen Bildung eines Feststoffes. Nach 60 Minuten wurde die Reaktion durch Trennung der Phasen mittels Zentrifugation für 90 Minuten bei 2500 g abgebrochen. Der orangene Überstand wurde verworfen und der gelbe Rückstand so oft mit Dichlormethan gewaschen, bis dieser nahezu farblos war. Der so erhaltene Feststoff konnte in Dichlormethan durch einfaches schütteln beliebig oft redispergiert werden. Die so erhaltene, über mehrere Wochen stabile, Dispersion wurde zur Überprüfung der Partikelgröße (Abbildung 3-22) und Partikelgrößenverteilung (Abbildung 3-23) mit dynamischer Lichtstreuung untersucht.

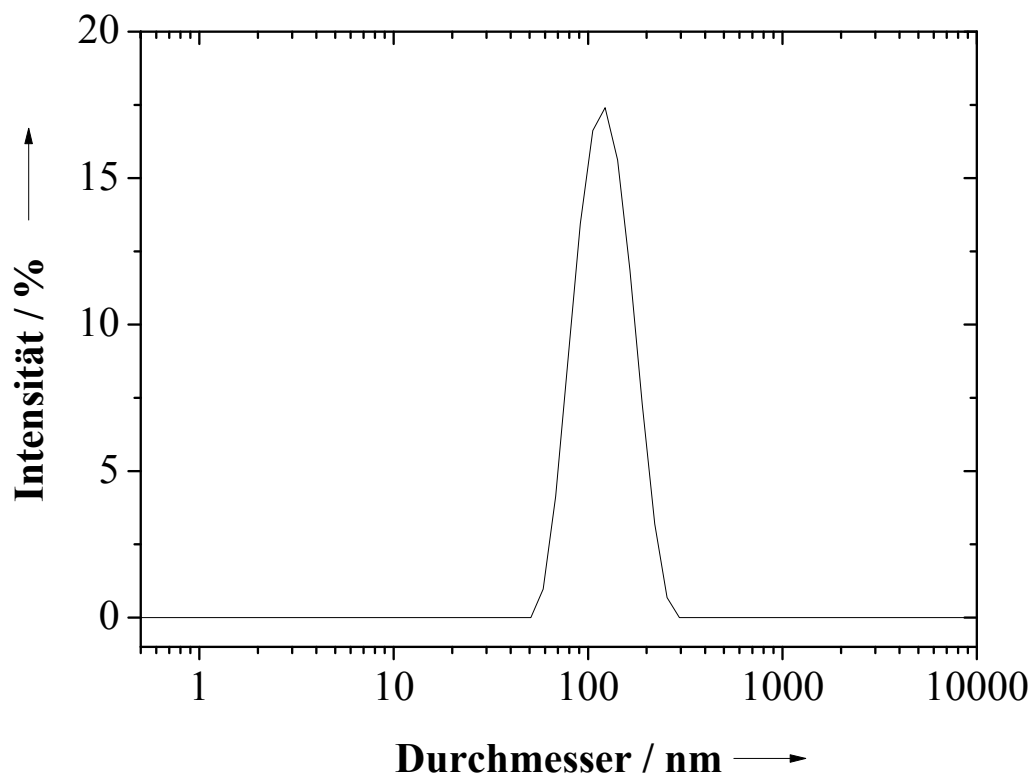


Abbildung 3-22: DLS-Intensitätsverteilung der Natriumchloridpartikel aus einer Dichlormethan-Dispersion, hergestellt aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch für 60 Minuten bei Raumtemperatur.

In Abbildung 3-22 ist die Auftragung der Partikelgröße gegen die Intensität gezeigt. Die Messdaten zeigen ein *z-Average* von 114 nm und einem PDI von 0,084. Um eine Aussage bezüglich der Partikelgrößenverteilung treffen zu können, muss die Anzahl der Partikel gegen den Durchmesser aufgetragen werden.

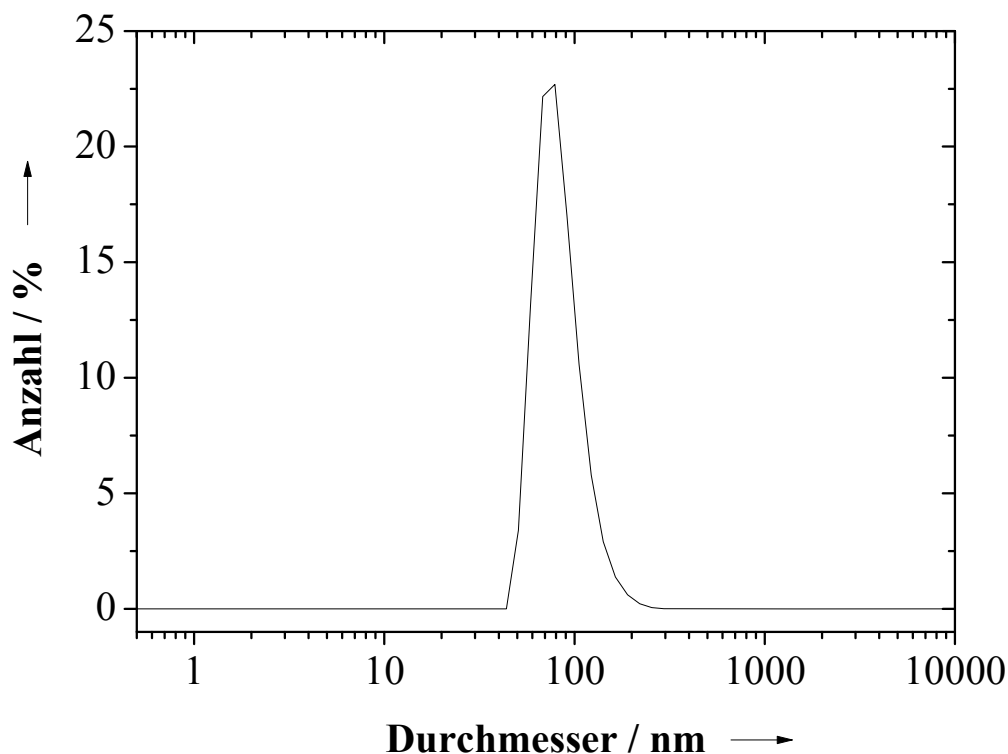


Abbildung 3-23: DLS-Anzahlverteilung der Natriumchloridpartikel aus einer Dichlormethan-Dispersion, hergestellt aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch für 60 Minuten bei Raumtemperatur.

Anhand dieser Auftragung lässt sich erkennen, dass es sich um eine Dispersion mit einem Maximum bei ungefähr 80 nm handelt. Da es sich bei den Ergebnissen der DLS-Messungen um die hydrodynamischen Radien handelt, gehen auch eventuelle Polymerhüllen um die Partikel mit ein. Ergänzend kann durch REM-Aufnahmen die Größen, die Partikelgrößenverteilung sowie die Morphologie bestimmt werden (Abbildung 3-24).

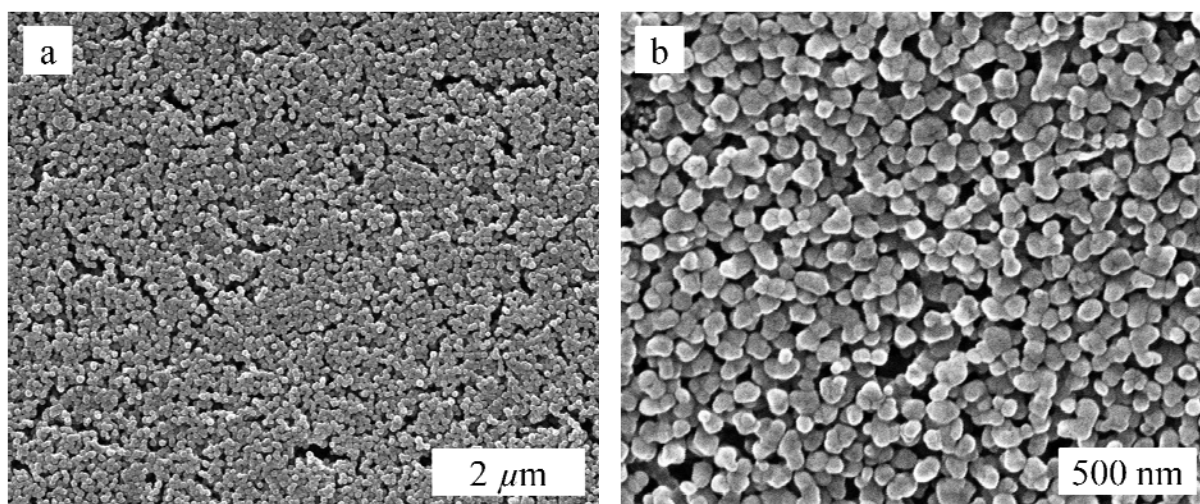


Abbildung 3-24: REM-Aufnahmen der synthetisierten Natriumchloridpartikel aus einer Dichlormethan-Dispersion, hergestellt aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch für 60 Minuten bei Raumtemperatur.

Die REM-Aufnahmen bestätigen den homogenen Charakter der isolierten Partikel sowie die Partikelgröße von ca. 80 nm. Die Modifikation der Synthesevorschrift von ANNEN hat dazu geführt, dass die Partikelgröße bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen halbiert wurde. Ein Grund für die Bildung der kleineren Partikel könnte die geringere eingesetzte Menge an Ethanol sein. Dadurch liegt weniger gelöstes Natriumchlorid vor, wodurch es über die Ostwald-Reifung zum Kristallwachstum kommen könnte. Die synthetisierten Partikel weisen eine kugelförmige Morphologie auf. Die Abweichung von der erwarteten kubischen Kristallform wurde auch von ANNEN beobachtet und ausführlich diskutiert.<sup>[100]</sup> Hier sei nur noch einmal erwähnt, dass es möglicherweise eine Folge des organischen Materials ist, welche die Partikel umhüllt. In der Literatur sind dazu zahlreiche Beispiele zu finden, bei denen organische Moleküle durch Interaktion mit bestimmten Kristallflächen einen bevorzugten Kristallhabitus hervorrufen.<sup>[126-131]</sup> Zur weiteren Charakterisierung



wurde von den Natriumchloridpartikeln ein EDX-Spektrum aufgenommen (Abbildung 3-25).

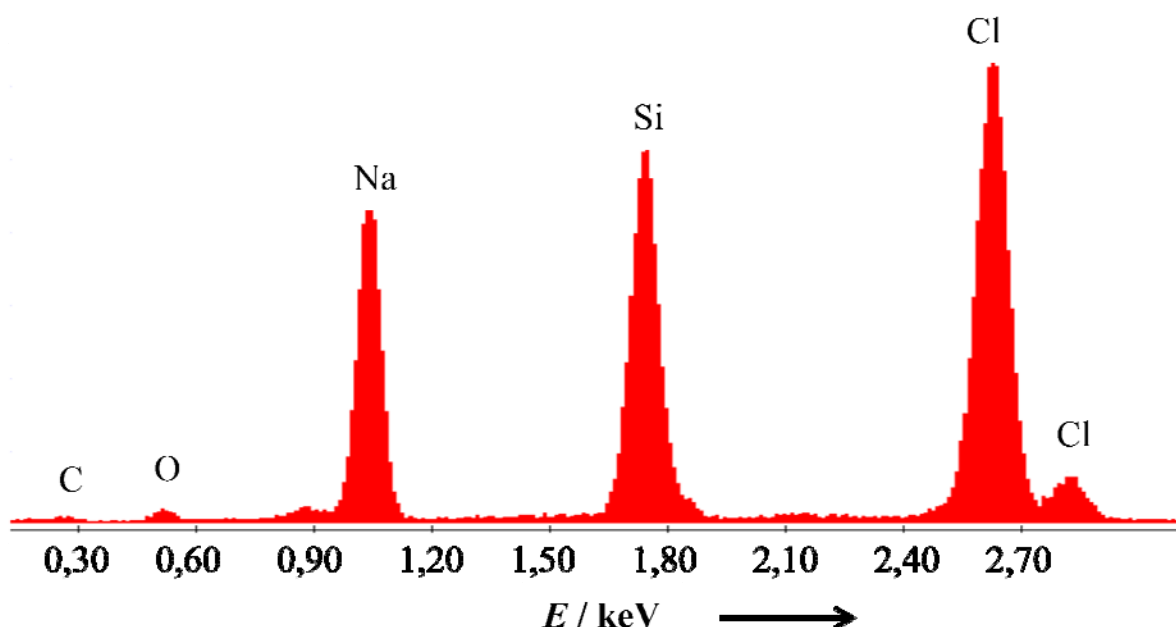


Abbildung 3-25: EDX-Spektrum der synthetisierten Natriumchloridpartikel aus einer Dichlormethan-Dispersion, hergestellt aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch für 60 Minuten bei Raumtemperatur.

Das EDX-Spektrum lässt erkennen, dass neben Natrium und Chlor eine geringe Menge an Kohlenstoff und Sauerstoff in der Probe enthalten ist. Sollte es sich bei dem organischen Material, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben um ein Nebenprodukt der Alkylierungsreaktion handeln, so wäre dies zur Stabilisierung der Partikel in der Dispersion notwendig. Bei der Synthese von Caesiumchlorid konnte gezeigt werden, dass sich bei der Verwendung der Lösungsmittel Acetonitril und Pyridin Partikel mit einem organischen Anteil von unter 0,1 Gew.% herstellen lassen. Aufgrund dessen wurde versucht, mit diesen Lösungsmitteln das Organische Material, um die Partikel durch mehrmaliges

Waschen zu extrahieren. In der Tabelle 3-6 sind die Ergebnisse der CH-Elementaranalyse der Partikel aus der aufgearbeiteten Dispersion in Dichlormethan und nach den Reinigungsversuchen mit Acetonitril und Pyridin dargestellt.

Tabelle 3-6: Ergebnisse der CH-Elementaranalyse der synthetisierten nanoskaligen Natriumchloridpartikel aus der Dispersion in Dichlormethan und nach den Reinigungsversuchen mit Acetonitril und Pyridin. Angaben in Gew. %

Element	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
C	3,78	3,61	3,57
H	0,37	0,36	0,34

Anhand dieser Tabelle lässt sich erkennen, dass die Natriumchloridpartikel auch nach den Reinigungsversuchen einen nahezu konstanten Anteil an organischem Material aufweisen. Auch nach mehreren Reinigungsvorgängen und Variation der Lösungsmittel untereinander hat sich der Gewichtsanteil an organischem Material nur minimal verändert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass zwischen den Natriumchloridpartikeln und dem organischem Material, starke Wechselwirkungen existieren. In Abschnitt 3.2.2.2 wird deutlich, von welcher Relevanz die organische Schicht für eine stabile Dispersion ist. Das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff von ungefähr 10,2:1 stimmt mit denen des alkylierten Diethylmalonesters (9,9:1) gut überein. Diese Übereinstimmung deutet auf den alkylierten Malonester bzw. ein Derivat dessen als organische Schicht hin.

Abschließend zu den vorangegangenen Analysen an den Natriumchloridpartikeln fehlt noch der eindeutige Nachweis, dass es sich bei dem isolierten Feststoff um Natriumchlorid handelt. Hierfür wurde der Feststoff mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (Abbildung 3-26) charakterisiert. Ein Vergleich der gemessenen Reflexe mit denen aus der Literaturlatenbank ICDD identifiziert den isolierten Feststoff eindeutig als Natriumchlorid.

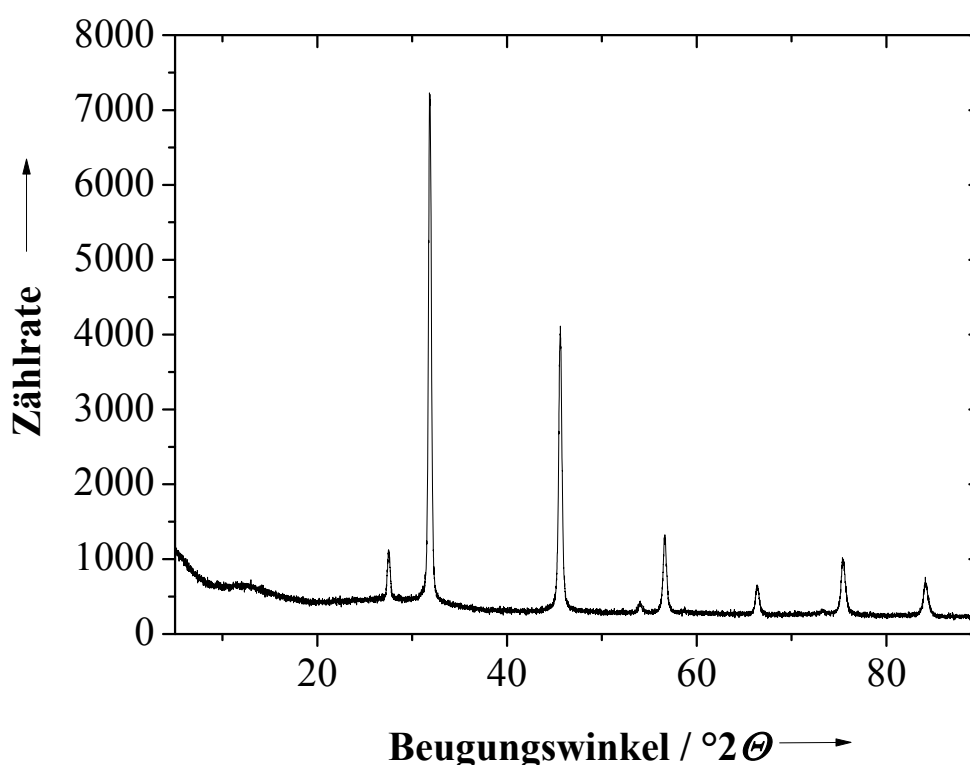


Abbildung 3-26: Röntgenpulverdiffraktogramm der synthetisierten Natriumchloridpartikel aus einer Dichlormethan-Dispersion, hergestellt aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch für 60 Minuten bei Raumtemperatur.

Die Reaktionen zur Synthese von nanoskaligem Natriumchlorid wurden bei Temperaturen von -90 °C bis 40 °C durchgeführt. Dabei wurde im Gegensatz zu ANNEN, nur eine geringe Abhängigkeit der Partikelgröße von der

Reaktionstemperatur beobachtet. Vielmehr konnte im Laufe der Synthesen festgestellt werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Reaktionszeit besteht. In Abbildung 3-27 sind REM-Aufnahmen der synthetisierten, nanoskaligen Natriumchloridpartikel aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch gezeigt. Dabei wurde die Reaktionszeit von 60 Minuten (vgl. Abbildung 3-24) auf 30 Minuten verkürzt.

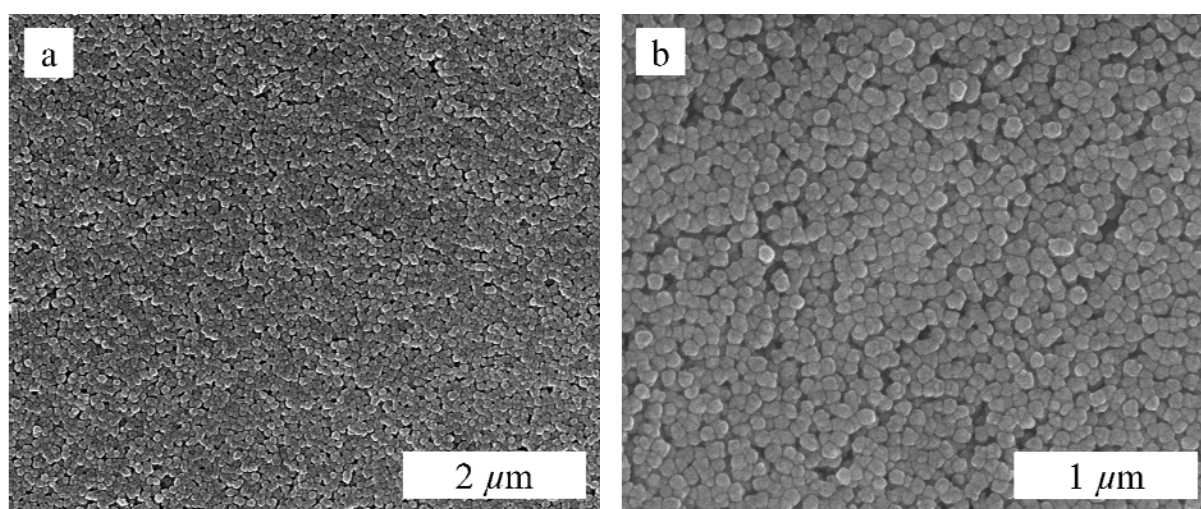


Abbildung 3-27: REM-Aufnahmen der synthetisierten Natriumchloridpartikel aus einer Dichlormethan-Dispersion, hergestellt aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch für 30 Minuten bei Raumtemperatur.

Die Aufnahmen zeigen, dass es durch Verkürzung der Reaktionszeit gelungen ist, die dispersionsstabilen Natriumchloridpartikel um ca. 20 nm auf ungefähr 60 nm zu verkleinern. Dabei weichen die Partikel wie in dem vorangegangenen Experiment wiederum von der kubischen Geometrie ab und weisen eine kugelförmige Geometrie auf. Dies ist erneut mit dem anhaftenden organischen Material zu begründen. Bei der weiteren Analyse der Partikel findet die Elementaranalyse einen organischen Anteil von ca. 4 %. In Tabelle 3-7 sind die

Ergebnisse der CH-Elementaranalyse der einzelnen untersuchten Elemente und das Ergebnis der Größenbestimmung mittels REM zusammengefasst.

Tabelle 3-7: Analysenergebnisse der synthetisierten nanoskaligen Natriumchloridpartikel aus der Dispersion in Dichlormethan

Elementaranalyse / Gew. %			REM / nm
C	H	N	
3,66	0,38	< 0,1	~ 60

Mit der Verkürzung der Reaktionszeit ist eine Ausbeuteerniedrigung um ca. 30 % verbunden. Der Ausbeuteverlust ist darauf zurückzuführen, dass die Edukte noch nicht vollständig umgesetzt wurden und erklärt zudem, warum bei längeren Reaktionszeiten die Partikelgröße zunimmt. Unter diesen Voraussetzungen muss es möglich sein, bei verlängerter Reaktionszeit größere Partikel zu synthetisieren. Dadurch hätten die Partikel mehr Zeit zu wachsen, was zur Vergrößerung führen würde. Aus diesem Grund wurde die Reaktion mit den gleichen Edukten bei Raumtemperatur durchgeführt, allerdings wurde die Reaktionszeit auf 12 Stunden verlängert. Wie erwartet, führt dieser Schritt zu einer Vergrößerung der Partikel (Abbildung 3-28).

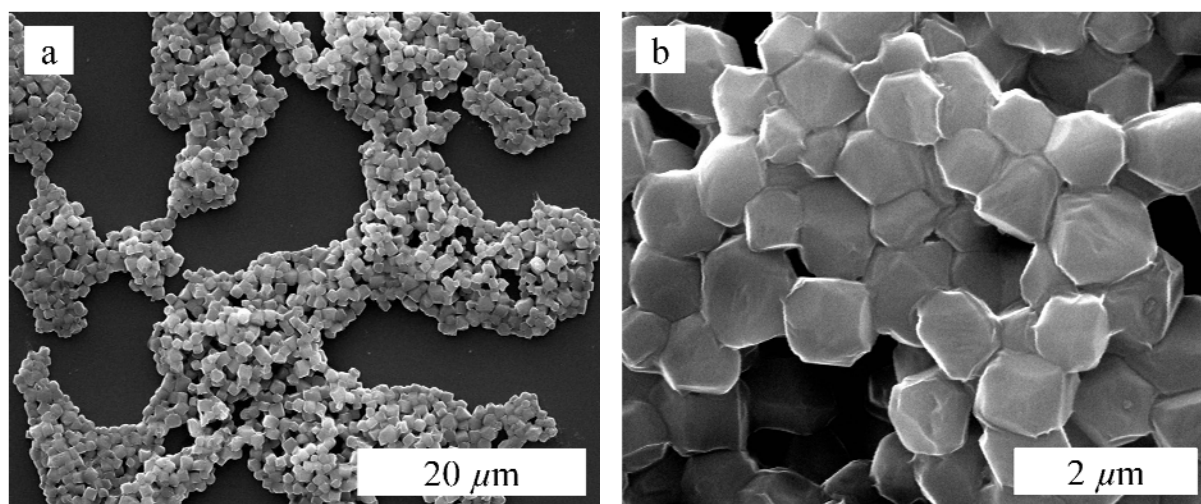


Abbildung 3-28: REM-Aufnahmen der synthetisierten Natriumchloridpartikel aus einer Dichlormethan-Dispersion, hergestellt aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit Phenacylchlorid in einem Toluol/Ethanol-Gemisch für 12 Stunden bei Raumtemperatur.

Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass sich mit der Verlängerung der Reaktionszeit submikrometergroße Partikel gebildet haben. Die CH-Elementaranalyse bestätigt einen organischen Anteil von ca. 3,7 %. In Tabelle 3-8 sind die Ergebnisse der CH-Elementaranalyse der einzelnen untersuchten Elemente und das Ergebnis der Größenbestimmung mittels REM und DLS zusammengefasst.

Tabelle 3-8: Analysenergebnisse der synthetisierten Natriumchloridpartikel aus der Dispersion in Dichlormethan bei Raumtemperatur, für eine Reaktionszeit von 12 Stunden

Elementaranalyse / Gew.%			REM / nm	DLS (z-Average) / nm
C	H	N		
3,34	0,33	< 0,1	~900	950

In diesem Abschnitt der Arbeit wurde gezeigt, dass es möglich ist, homogene dispersionsstabile nanoskalige und submikrometergroße Natriumchloridpartikel zu synthetisieren. Des Weiteren wurde der Einfluss der Reaktionszeit auf die Partikelgröße verdeutlicht. Durch diese Erkenntnis sollte es möglich sein, eine Reihe homogener Partikel für die kalorimetrischen Messungen (Kapitel 3.3) herzustellen.

### **3.2.2.2 Natriumchloridpartikel für die kalorimetrischen Messungen**

Bei der Synthese von nanoskaligem Natriumchlorid für die Bestimmung der partikelgrößenabhängigen Lösungsenthalpie müssen noch andere Faktoren als nur die Homogenität der Partikel berücksichtigt werden. Ferner ist es wichtig, die Partikel frei von organischem Material zu bekommen. Die Versuche zur Synthese von nanoskaligem Caesiumchlorid (Abschnitt 3.1.3) haben ergeben, dass es möglich ist, Partikel herzustellen, deren Anteil an organischem Material unter 0,1 Gew.% liegt. Die experimentellen Daten in Abschnitt 3.2.2.1 haben gezeigt, wie die Partikelgröße über die Reaktionszeit variiert werden kann. Die Verknüpfung der neuen Erkenntnisse aus beiden Abschnitten sollte es ermöglichen, eine Reihe homogener Partikel herzustellen.

Um herauszufinden, ob die in Abschnitt 3.1.3 gezeigten Lösungsmittelabhängigkeiten (Morphologie, Partikelgrößenverteilung, Ausbeute und Anteil an organischem Material) auch bei der Synthese des Natriumchlorids zutreffen, wurden analog zu den in Tabelle 3-5 vorgestellten Ergebnissen die Synthesen mit Natriumdiethylmalonat durchgeführt. In Tabelle 3-9 ist eine Übersicht der durchgeführten Synthesen und deren analytische Ergebnisse aufgeführt. Die Größenbestimmungen erfolgten durch Auswertung der REM-Aufnahmen. Die Tabelle ist nach steigendem, summiertem Massenanteil an durch die CHN-Elementaranalyse bestimmte Organik sortiert.

Tabelle 3-9: Synthese von NaCl aus Natriumdiethylmalonat, geordnet nach ansteigendem Massenanteil an organischem Material,  $t$  = eine Stunde

Nr.	Lösungsmittel	$T /$ $^{\circ}\text{C}$	Edukt	Ausbeute / %	Partikelgröße / nm	CHN / Gew. %
1	Acetonitril	-40	f	91	700-1000	0
2	Pyridin	-40	d	58	300-1000	0,15
3	Pyridin	40	d	58	450	0,16
4	Acetonitril	22	d	59	225	0,18
5	Acetonitril	40	f	91	>300	0,18
6	Pyridin	40	f	91	100-500	0,22
7	Acetonitril	40	d	56	900	0,25
8	Pyridin	22	d	62	450-700	0,26
9	Pyridin	-40	e	40	>500	0,28
10	Pyridin	22	f	88	350-700	0,30
11	Acetonitril	22	f	92	200-1000	0,31
12	Acetonitril	-40	d	60	920	0,35
13	Pyridin	-40	a	45	230-450	1,47
14	Pyridin	40	e	43	130	1,68
15	Pyridin	40	a	37	130	1,70
16	Pyridin	22	e	43	150-300	1,71
17	Pyridin	-40	f	94	520	1,78
18	Pyridin	22	a	39	200	1,79
19	Acetonitril	22	a	51	100-350	2,44
20	Acetonitril	-40	a	50	115	3,02
21	Acetonitril	40	a	53	130	3,05
22	Acetonitril	40	e	50	115-580	3,22
23	Acetonitril	22	e	55	70	3,46
24	Acetonitril	-40	e	49	300	3,49

a) Phenacylchlorid, d) Trimethylsilylchlorid, e) Acetylchlorid, f) Chloraceton



Es konnte festgestellt werden, dass die Ausbeute analog dem Caesiumchlorid, abhängig vom Lösungsmittel ist. Dementsprechend kann auch hier davon ausgegangen werden, dass der in Abbildung 3-20 vorgestellte Mechanismus zutrifft. Der Anteil an organischem Material, ist analog zum Caesiumchlorid bei der Verwendung des Acetylchlorids und  $\text{TMSCl}$  am geringsten. Letzteres führt bei den Synthesen in den meisten Fällen zu homogenen Partikeln.

Die Verwendung von Acetonitril und Pyridin führt zu vergleichbaren Gewichtsanteilen an organischem Material an den Partikeln. Folglich können beide Lösungsmittel für die nachfolgenden Versuche verwendet werden. Trotz der identischen Trocknung und Aufarbeitung wurde dem Lösungsmittel Acetonitril bei den Synthesen der Vorzug gegeben, da es den geringeren Siedepunkt hat (Acetonitril  $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Pyridin  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und sich nach der Aufarbeitung besser von den Partikeln entfernen lässt.

Für die kalorimetrischen Messungen werden homogene Partikel mit hoher Reinheit benötigt. Aus diesem Grund wurden in den weiteren Versuchen die Umsetzungen mit Natriumdiethylmalonat und  $\text{TMSCl}$  durchgeführt. Aus den Ergebnissen des vorigen Abschnittes ist ersichtlich geworden, dass die Temperatur keinen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Deswegen wurden die weiteren Synthesen bei Raumtemperatur durchgeführt. Zum Erhalt einer Reihe homogener Partikel sollte unter den angegebenen Bedingungen nur die Zeit Einfluss auf die Partikelgröße haben. Infolgedessen wurden die Reaktionen für 0,5 h, 1 h und 16 h durchgeführt. Schon während der Zugabe von  $\text{TMSCl}$  konnte die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde der Feststoff mittels Zentrifugation bei 2500 g für 15 Minuten vom Überstand getrennt und mittels REM charakterisiert (Abbildung 3-29).

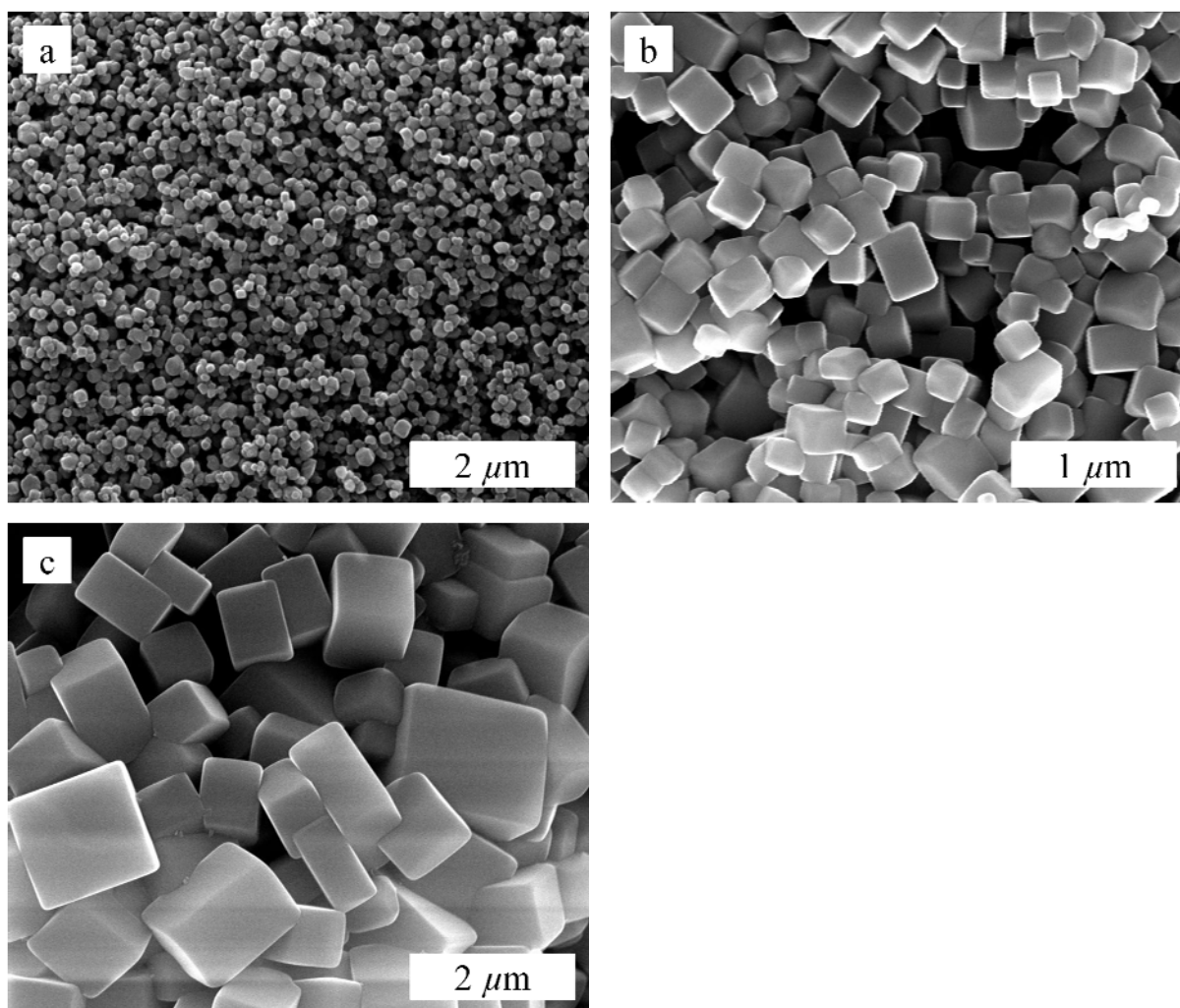


Abbildung 3-29: REM-Aufnahme der isolierten Natriumchloridpartikel aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit  $\text{TMSCl}$  in Acetonitril bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von a) 30 min, b) 60 min, und c) 16 h

Die REM-Aufnahmen bestätigen die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Reaktionszeit. Unter diesen Bedingungen konnten homogene Partikel mit einer Partikelgröße von ungefähr 100 nm bis 1500 nm synthetisiert werden. Die Partikel weisen nahezu kubische Morphologien auf. Einen weiteren Hinweis auf einen sehr geringen Anteil an organischen Material gibt die kurze Zentrifugationszeit von 15 Minuten, welche zur völligen Trennung der Partikel vom Überstand nötig waren. Durch die fehlende organische Schicht sind die Partikel untereinander nicht mehr sterisch abgeschirmt und neigen zur

Agglomeration. Zur Überprüfung des Anteils an organischem Material wurden von den Partikeln CHN-Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und die Ergebnisse der Größenbestimmung mittels Rasterelektronenmikroskopie sind in Tabelle 3-10 zusammengefasst. Eine Größenbestimmung mittels DLS konnte aufgrund der Instabilität der Dispersion nicht durchgeführt werden.

Tabelle 3-10: Ergebnisse der CHN-Elementaranalyse und der REM-Aufnahmen der isolierten Natriumchloridpartikel aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit TMSCl in Acetonitril bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von a) 30 min, b) 60 min und c) 16 h

Probe	<i>t</i> / h	REM / nm	Elementaranalyse / Gew. %		
			C	H	N
<b>NaCl_a</b>	0,5	120	0,12	< 0,1	< 0,1
<b>NaCl_b</b>	1	225	0,10	< 0,1	< 0,1
<b>NaCl_c</b>	16	1500	< 0,1	< 0,1	< 0,1

Die CHN-Analysenergebnisse bestätigen den geringen Anteil an organischem Material und bekräftigen die Aussage, dass die organische Schicht um die Partikel notwendig ist um dispersionsstabile Partikel zu erzeugen. Zur eindeutigen Charakterisierung der Partikel wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, welches stellvertretend für alle durchgeführten Synthesen in Abbildung 3-30 gezeigt ist. Der Vergleich der gemessenen Reflexe mit denen aus der Literaturdatenbank ICDD identifiziert den isolierten Feststoff eindeutig als Natriumchlorid.

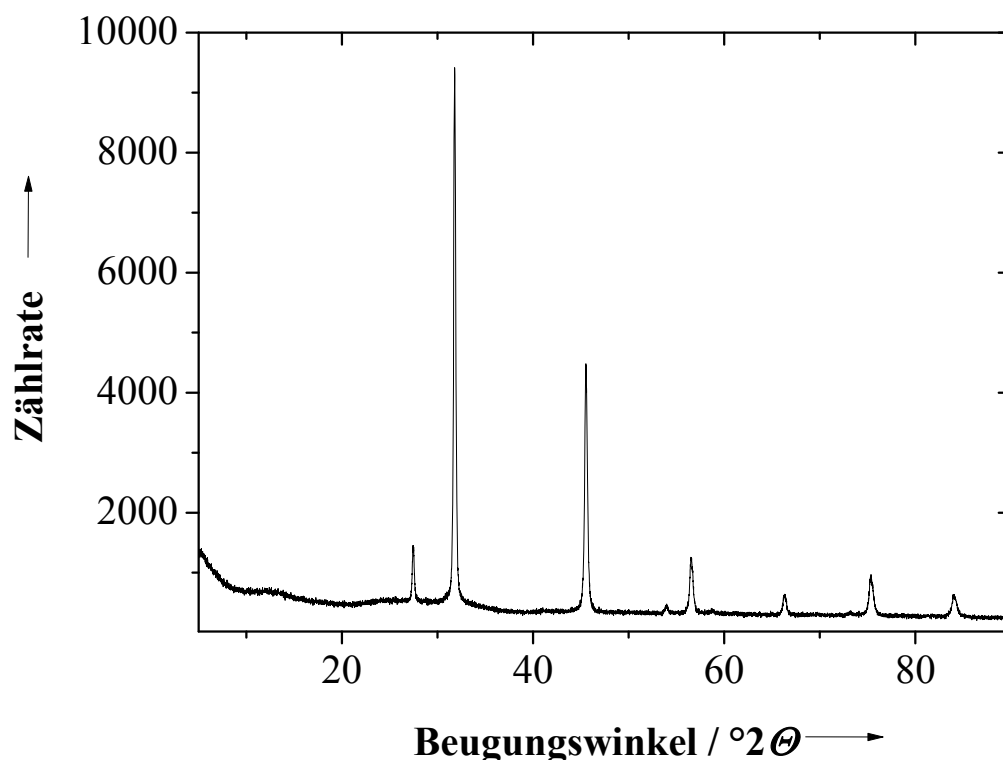


Abbildung 3-30: Röntgenpulverdiffraktogramm der synthetisierten Natriumchloridpartikel aus der Reaktion von Natriumdiethylmalonat mit  $\text{TMSCl}$  in Acetonitril bei Raumtemperatur.

### 3.2.3 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt des Kapitels wurden verschiedene Syntheserouten für die Herstellung nanoskaliger Natriumchloridpartikel vorgestellt. Es ist gelungen, unter Modifizierung einer bekannten Synthese und unter Anwendung der in Abschnitt 3.1 gewonnen Erkenntnisse gezielt nanoskalige Partikel herzustellen. Dabei wurden die zuvor gestellten Anforderungen an die Partikel für die einzelnen Anwendungen zum Einsatz für die kalorimetrischen Messungen und als Template für die Herstellung poröser Membranen erreicht.

Es konnten für die kalorimetrischen Messungen eine Reihe an homogenen Partikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen hergestellt werden. Dabei weisen

die Partikel einen sehr geringen Anteil an organischem Material auf, was für die Bestimmung der Lösungsenthalpie in Kapitel 3.3 erforderlich ist.

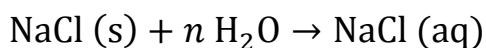
Im Rahmen der Synthese von nanoskaligen Porogenen wurden dispersionsstabile Partikel mit einer Größe von unter 100 nm hergestellt. Aufgrund der Stabilität der resultierenden Dispersionen in Dichlormethan und der geringen Größe der Partikel eignen sich diese sehr gut zum Einsatz als Template für die Herstellung von Membranen (Kapitel 4).

### **3.3 Bestimmung der Lösungsenthalpie von nanoskaligem Natriumchlorid**

Dieser Abschnitt behandelt die Bestimmung der Lösungsenthalpie von Natriumchlorid. Für die Bestimmung ist es nötig, eine Reihe homogener Partikel mit geringem Anteil an organischem Material einzusetzen. In Abschnitt 3.2.2.2 wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter nanoskalige Natriumchloridpartikel in verschiedenen Größen mit einem sehr geringen Anteil an organischem Material zu synthetisieren (Abbildung 3-29). Weiter wird in diesem Kapitel eine Methode zur Trennung von kommerziell erhältlichem Natriumchlorid beschrieben, welche zu annähernd homogenen Partikeln führt, die gut für den Einsatz als Referenzpartikel geeignet sind.

#### **3.3.1 Einführung**

Die Lösungsenthalpie von Natriumchlorid ist schon lange bekannt und findet nach folgender Reaktion statt.



ARCHER hat 1992 mathematische Gleichungen veröffentlicht, die es erlauben, die thermodynamischen Eigenschaften des Natriumchlorid-Wasser-Systems zu berechnen.<sup>[132]</sup> Die Ergebnisse der Gleichungen sind so genau, dass sie sehr gut geeignet sind, um Instrumente wie Kalorimeter zu kalibrieren.<sup>[133]</sup> Die Forschungen zur Bestimmung der Lösungsenthalpie von Natriumchlorid, beschäftigen sich eingehend mit der Abhängigkeit der Lösungsenthalpie von der Temperatur und dem Druck.<sup>[134-136]</sup> Keine der veröffentlichten Arbeiten beschäftigt sich mit der partikelgrößenabhängigen Lösungsenthalpie von Natriumchlorid. Unter Verwendung der in dieser Arbeit synthetisierten Partikel soll diese Lücke geschlossen werden.

Die Bestimmung der Lösungsenthalpie wurde an einem Reaktions-Lösungs-Kalorimeter durchgeführt (Abbildung 3-31).

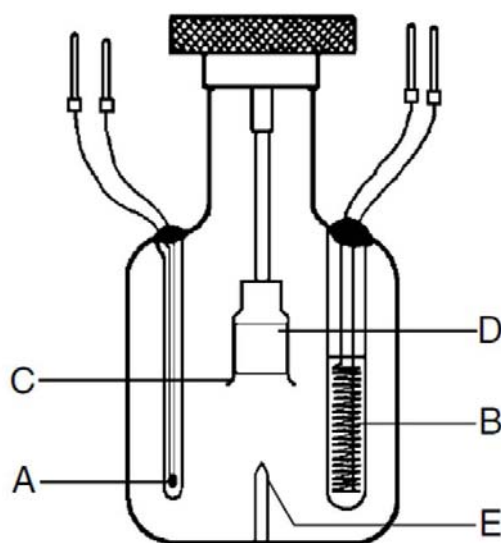


Abbildung 3-31: Reaktor für die Bestimmung der Lösungsenthalpie:  
A) Thermistor, B) Heizstab, C) Halter mit Rührer, D) Glasampulle mit Probe,  
E) Dorn

Dazu wurde eine genau abgewogene Menge Natriumchlorid in einer dünnwandigen Glasampulle eingewogen. Um zu verhindern, dass Wasser in die Ampulle eindringt, wurde die Öffnung mit einem Silikon-Gummi-Stopfen verschlossen und von außen mit Wachs versiegelt. Die Glasampulle wurde daraufhin vorsichtig in den Halter der Apparatur, der gleichzeitig als Rührwerk diente, eingeklemmt. Nach dem Zusammenbau des Glasreaktors mit dem Kalorimeterkopf wurde dieser mit destilliertem und entionisiertem Wasser gefüllt. Die komplette Einheit wurde in den Temperiermantel gesteckt und unter Rühren eingeschaltet. Der Kalibrier- und Messvorgang ist an dem Messprotokoll in Abbildung 3-32 nachvollziehbar.

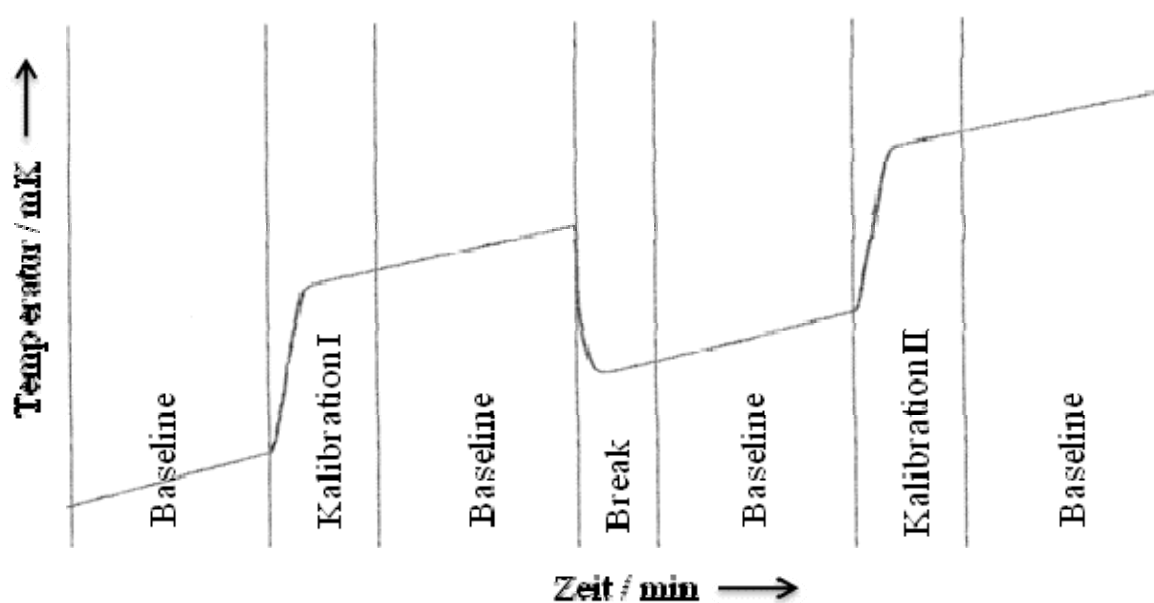


Abbildung 3-32: Messprotokoll der Bestimmung der Lösungsenthalpie von Natriumchlorid

Da kein System ideal adiabatisch abgeschlossen ist, unterliegt auch der Glasreaktor im Kalorimeter einer ständigen Temperaturänderung, die vom Thermistor registriert wird. Da in der Regel die Messungen bei geringeren Temperaturen als der Umgebungstemperatur begonnen werden, ist es

notwendig, eine Grundlinie, die sogenannte Baseline, aufzunehmen. Diese spiegelt den permanenten Temperaturanstieg im Kalorimeter wider. Nach der Aufnahme der Baseline erfolgt die elektrische Kalibration I durch Anlegen einer konstanten Spannung, welches dazu führt, dass sich das System über die Heizstäbe aufheizt. Nach der Kalibration I erfolgt wiederum eine Aufnahme der Baseline, bevor mit dem eigentlichen Experiment begonnen wird.

Die Einleitung der kalorimetrischen Bestimmung beginnt mit dem Herabdrücken des Stempels und dem dadurch hervorgerufenen Bruch der Glasampulle auf dem Dorn. Als Folge ist eine Temperaturerniedrigung in Abbildung 3-32 zu sehen. Nachdem das Natriumchlorid komplett gelöst ist, erfolgt eine Relaxation des Systems, wobei erneut eine Baseline aufgenommen wird. Anschließend erfolgt eine weitere Kalibration II, mit der es möglich ist, die Güte der ersten zu überprüfen. Abschließend erfolgt nach der Kalibration II die letztmalige Aufnahme der Baseline. Anhand des Zeit-Temperatur-Profiles ist es möglich, die Lösungsenthalpie zu bestimmen.

### **3.3.2 Kalorimetrische Messungen an Natriumchlorid - Ergebnisse und Diskussion**

Um die gemessene Lösungsenthalpie der nanoskaligen Partikel vergleichen zu können, müssen zudem Sätze von homogenen Referenzpartikeln vermessen werden. Diese sind im optimalen Fall größer als die synthetisierten Partikel. Auf diese Weise ist der Einfluss der Partikelgröße auf die Lösungsenthalpie vergleichbar. Kommerziell erhältliches Natriumchlorid mit sehr hoher Reinheit kann problemlos von verschiedenen Herstellern bezogen werden. Jedoch sind diese Partikel in ihrer Größenverteilung stark heterogen und weisen Partikelgrößen von 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  auf (Abbildung 3-33a).



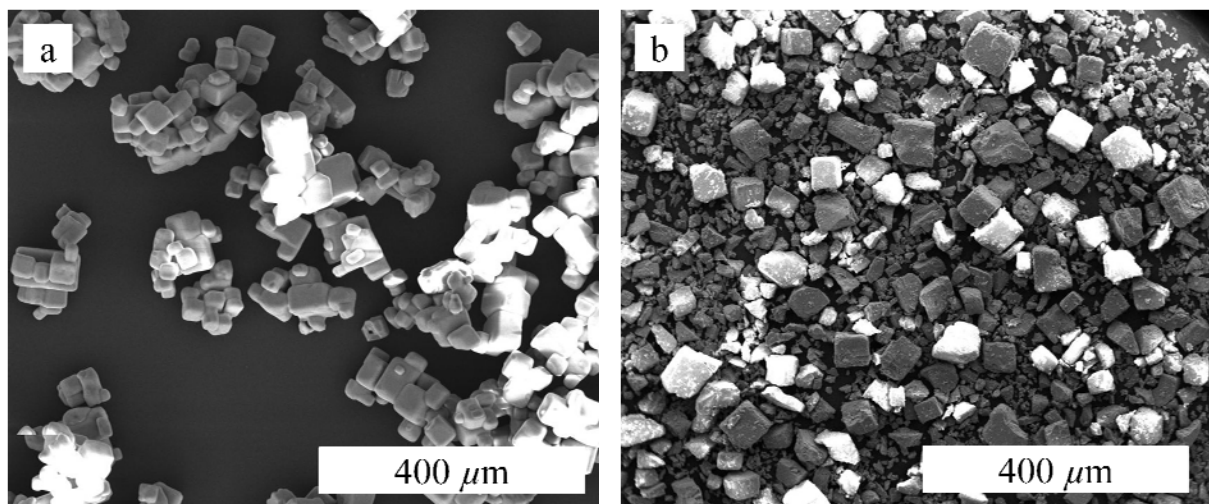


Abbildung 3-33: Kommerziell erhältliche Natriumchloridkristalle a) vor dem Mahlprozess, b) nach dem Mahlprozess

Der Einsatz solcher Partikel würde zu keinem sinnvollen und vergleichbaren Ergebnis führen. Demzufolge musste eine Methode gefunden werden, die kommerziell erhältlichen Partikel zu sortieren bzw. zu homogenisieren. Daher wurden die Partikel einem mechanischen physikalischen Mahlprozess unterworfen. Dieser bewirkte allerdings den im theoretischen Teil erläuterten Nachteil, dass die Morphologie der Partikel nicht mehr kontrolliert werden kann. (Abbildung 3-33b).

Wie auf den Aufnahmen zu erkennen ist, sind durch den Mahlprozess die vorher gut definierten kubischen Kristalle komplett zerstört worden. Eine andere Möglichkeit bietet die Selektion der Partikel durch Sieben. Dieses schonende Trennverfahren führte schließlich zu den gewünschten Ergebnissen (Abbildung 3-34d bis 3-34f).

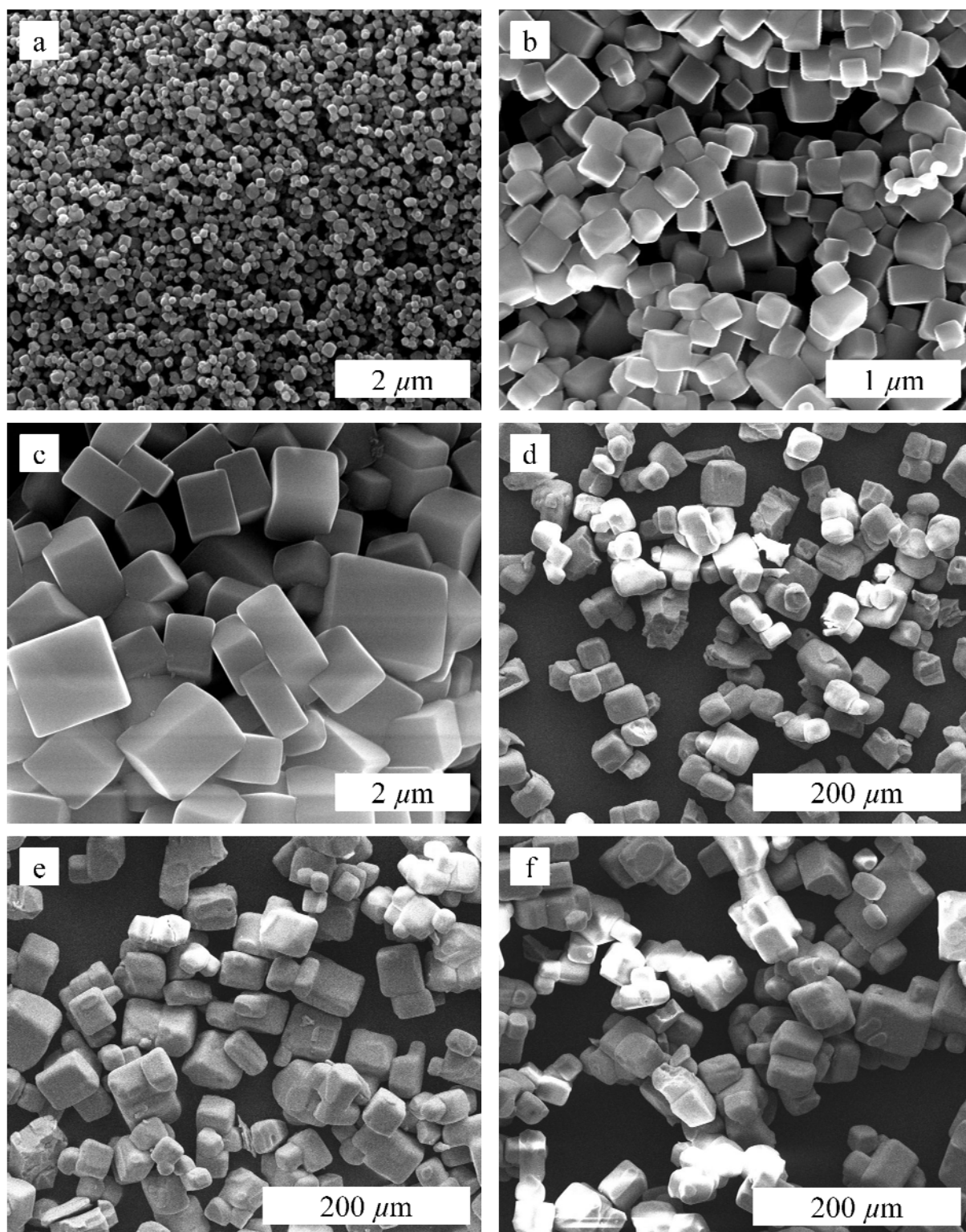


Abbildung 3-34: Für die kalorimetrischen Messungen verwendete Natriumchloridpartikel: a bis c) synthetisierte Partikel, d bis e) durch Sieben gewonnene Partikel

Für die Bestimmung des genauen Kohlenstoff- und Wasserstoffanteils, wurden die Proben durch die Elementaranalyse charakterisiert. Die Größenbestimmung der Referenzproben musste den REM-Aufnahmen entnommen werden. Eine Bestimmung der Größe durch die DLS konnte wegen der instabilen Natriumchlorid-Dispersion nicht realisiert werden. Des Weiteren liegen die Größen der Referenzpartikel weit außerhalb der Messgrenze der DLS ( $< 5 \mu\text{m}$ ). In Abbildung 3-34 sind alle für die Bestimmung der Lösungsenthalpie verwendeten Natriumchloridpartikel gezeigt.

Tabelle 3-11: Charakterisierung der für die kalorimetrischen Messungen verwendeten Natriumchloridpartikel aus Abbildung 3-34

Probe	REM / nm	Elementaranalyse / Gew. %		
		C	H	N
NaCl_a	120	0,12	$< 0,1$	$< 0,1$
NaCl_b	225	0,10	$< 0,1$	$< 0,1$
NaCl_c	1.500	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$
NaCl_d	30000	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$
NaCl_e	45000	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$
NaCl_f	60000	$< 0,1$	$< 0,1$	$< 0,1$

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass der organische Anteil der verwendeten Partikel sehr gering ist. Daher eignen sich diese gut für die Bestimmung der Lösungsenthalpie. Um zu überprüfen, welchen Einfluss das restliche organische Material auf die Lösungsenthalpie des Natriumchlorids hat, muss diese identifiziert sein. Im Rahmen dieser Arbeit ist es nicht eindeutig gelungen, die Struktur des organischen Materials zu bestimmen, und es wurde davon ausgegangen, dass es sich dabei um das Alkylierungsprodukt handelt. Das Alkylierungsprodukt wurde während der Synthese der Natriumchloridpartikel

isoliert und kalorimetrisch vermessen. Bei den kalorimetrischen Messungen in Wasser konnte festgestellt werden, dass das Alkylierungsprodukt eine Enthalpieänderung von  $-26,478 \pm 3,946 \text{ J g}^{-1}$  hervorruft. Aufgrund des geringen Anteils an organischem Material um die Partikel, wurde dieser Wert als nicht störend bewertet und vernachlässigt. Die kalorimetrischen Ergebnisse sind in Abhängigkeit von der Partikelgröße in Tabelle 3-12 aufgeführt, dabei gibt der Wert  $2 \sigma$  die doppelte Standardabweichung an.

Tabelle 3-12: Mittelwerte der Lösungsenthalpie der untersuchten Natriumchloridpartikel in Wasser (Abbildung 3-34)

Probe	$d / \text{nm}$	$\Delta H^0 / \text{J g}^{-1}$	$2 \sigma$	$\Delta H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$2 \sigma$
NaCl_a	120	70,371	0,222	4,049	0,014
NaCl_b	225	71,097	0,388	4,098	0,022
NaCl_c	1500	72,240	0,230	4,163	0,013
NaCl_d	30000	72,520	0,226	4,180	0,013
NaCl_e	45000	72,524	0,136	4,180	0,008
NaCl_f	60000	72,826	0,114	4,197	0,007

Die Ergebnisse zeigen eine deutliche Zunahme der Lösungsenthalpie mit steigender Partikelgröße von NaCl\_a bis NaCl\_f. Der Literaturwert aus der NBS-Datenbank für die Lösungsenthalpie von Natriumchlorid in Wasser bei 298,15 K liegt bei  $4,197 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Damit stimmt dieser Wert gut mit dem gemessenen Referenzpartikel NaCl\_d bis NaCl\_f überein. Die Auftragung der Lösungsenthalpie gegen die Partikelgröße ist in Abbildung 3-35 gezeigt.

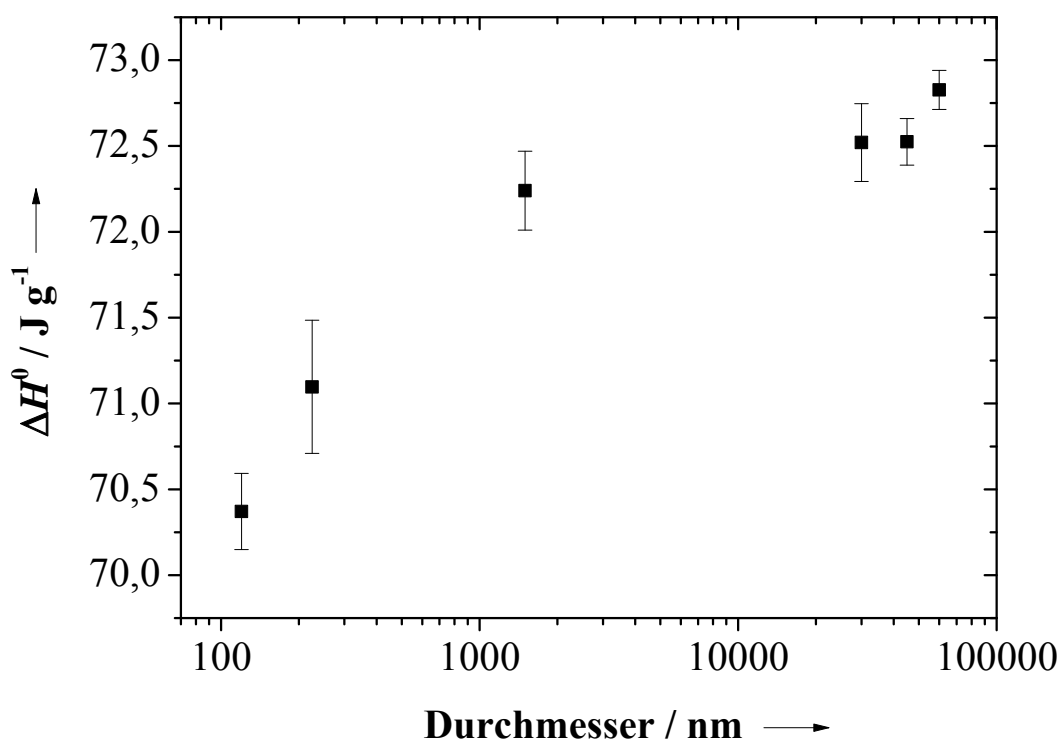


Abbildung 3-35: Abhängigkeit der Lösungsenthalpie der Natriumchloridkristalle in Wasser von der Partikelgröße der

Der Verlauf der Messpunkte zeigt deutlich ein asymptotisches Verhalten mit steigender Partikelgröße des Natriumchlorids. Dieser erwartete Verlauf ist auf die abnehmende spezifische Oberfläche mit steigender Partikelgröße zurückzuführen. Im Nanometerbereich ist dieser Effekt am stärksten und hat somit die größte Auswirkung auf die Enthalpie. Um eine Gleichung erstellen zu können, die die Lösungsenthalpie in Abhängigkeit der Oberfläche wieder gibt, müssen die spezifischen Oberflächen der Partikel berechnet werden. Die hier vermessenen Partikel weisen eine nahezu kubische Morphologie auf (Abbildung 3-34). Diese Morphologie ist Grundlage für die Bestimmung der Oberfläche  $A$  und der spezifischen Oberfläche  $A/V$ . Die berechneten Ergebnisse sind in Tabelle 3-13 zusammengefasst.

Tabelle 3-13: Lösungsenthalpie, Oberfläche, Volumen und spezifische Oberfläche der vermessenen Natriumchloridpartikel

Probe	$d / \text{nm}$	$\Delta H^0 / \text{J g}^{-1}$	$2 \sigma$	$A / \text{nm}^2$	$V / \text{nm}^3$	$(A / V) / \text{nm}^{-1}$
<b>NaCl_a</b>	120	70,371	0,222	$8,64 \cdot 10^4$	$1,73 \cdot 10^6$	0,05000
<b>NaCl_b</b>	225	71,097	0,388	$3,04 \cdot 10^5$	$1,14 \cdot 10^7$	0,02667
<b>NaCl_c</b>	1500	72,240	0,230	$1,35 \cdot 10^7$	$3,38 \cdot 10^9$	0,00400
<b>NaCl_d</b>	30000	72,520	0,226	$5,40 \cdot 10^9$	$2,70 \cdot 10^{13}$	0,00020
<b>NaCl_e</b>	45000	72,524	0,136	$1,22 \cdot 10^{10}$	$9,11 \cdot 10^{13}$	0,00013
<b>NaCl_f</b>	60000	72,826	0,114	$2,16 \cdot 10^{10}$	$2,16 \cdot 10^{14}$	0,00010

Durch die angegebenen Berechnungen werden die Tendenzen mit steigender Partikelgröße deutlich. Werden die spezifischen Oberflächen betrachtet, so ist diese bei den kleinsten Partikeln im Vergleich zu den größten Partikeln 500-mal so groß. Eine Auftragung der spezifischen Oberfläche gegen die Lösungsenthalpie führt schließlich zur Abbildung 3-36.

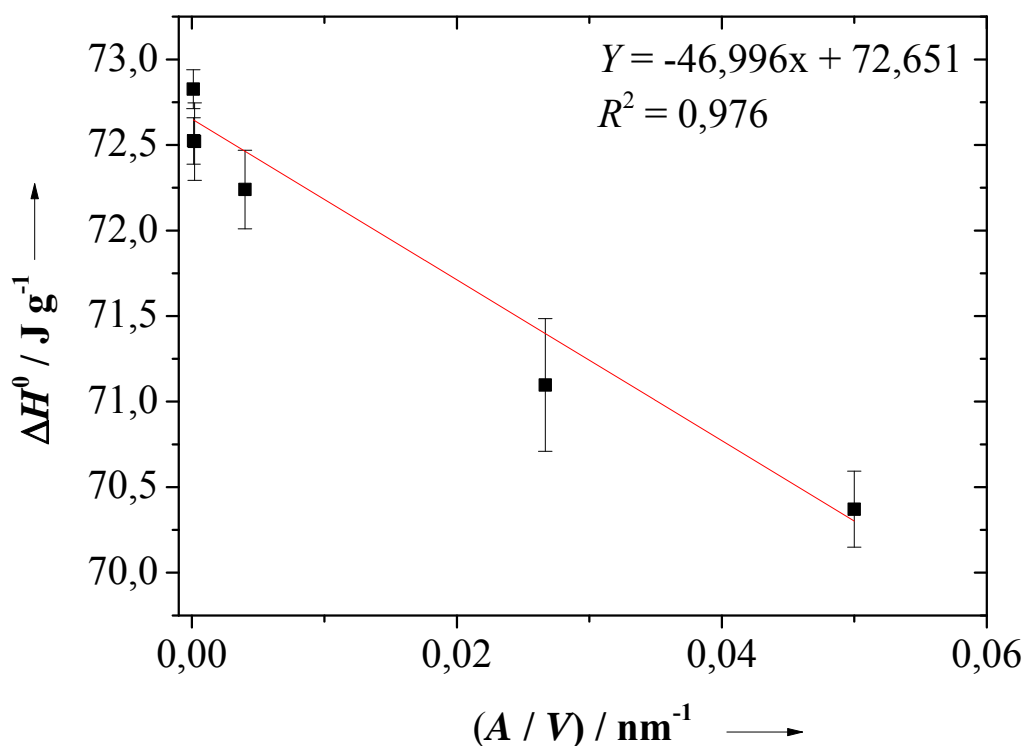


Abbildung 3-36: Abhängigkeit der Lösungsenthalpie von der spezifischen Oberfläche der Natriumchloridkristalle

Die Auftragung der Lösungsenthalpie gegen die spezifische Oberfläche zeigt einen annähernd linearen Verlauf. Die resultierende Ausgleichsgerade durch die Messpunkte hat die Form:

$$Y = -46,966x + 72,651$$

Gl. 3-4

Der Korrelationskoeffizient  $R^2$  mit einem Wert von 0,976 bestätigt den linearen Zusammenhang der Messpunkte. Durch diese Gleichung ist es möglich, Voraussagen über die Enthalpieänderung beim Lösen von Natriumchlorid in Wasser in Abhängigkeit von der Partikelgröße bei 25 °C zu treffen.

### **3.3.3 Zusammenfassung**

Die Bestimmung der Lösungsenthalpie von Natriumchlorid an einer Reihe von homogenen Partikeln im Bereich von 120 nm bis zu 60  $\mu\text{m}$  hat deutlich den Einfluss des nanoskaligen Charakters gezeigt. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Lösungsenthalpie von den 120 nm-Partikeln im Vergleich zu den 60  $\mu\text{m}$ -Partikeln um ca. 3,4 % abweicht. Weiter wurde eine Gleichung aufgestellt, die es ermöglicht, die Lösungsenthalpie von Natriumchlorid in Wasser bei 25 °C als Funktion der Partikelgröße vorauszusagen.



## 4 Herstellung poröser Polymermembranen

### 4.1 Einführung

Poröse Polymerfilme und deren Herstellungsverfahren<sup>[137-139]</sup> sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten schon lange wichtige Themen der Forschung. Anwendungen finden Polymerfilme zum Beispiel in der Katalyse,<sup>[140]</sup> als Antireflexionsbeschichtungen bei optischen Gläsern<sup>[141-143]</sup> und als Zellkulturmedien.<sup>[144-150]</sup> Des Weiteren können sie als Maske für die Herstellung anorganischer Materialien und als Polymermembranen eingesetzt werden.

Die Anwendung von Polymermembranen mit einer homogenen Porengröße reicht von der Ultrafiltration bis hin zu komplexen Aufgaben.<sup>[151-153]</sup> Dabei liegt der Aufgabenbereich in der einfachen Stofftrennung und Dialyse bis hin zum Schutz eingebrachter Materialien im Körper vor der Immunantwort des Organismus.<sup>[151, 154]</sup> Konventionell lassen sich dünne Polymermembranen mit einheitlichen Poren durch die Lithographie herstellen. Dieses aufwändige Verfahren zur Herstellung poröser Materialien kann durch die Verwendung von kolloidalen Templaten,<sup>[155-161]</sup> welche sich aus Feststoffen herauslösen lassen, vereinfacht werden. Dabei kann auf die unterschiedlichsten Arten von Feststoffen wie zum Beispiel strahlengeschädigte Polymere,<sup>[162]</sup> phasenseparierte Gläser<sup>[163]</sup> oder Block-Copolymere<sup>[164, 165]</sup> zurückgegriffen werden.

GOEDEL *et al.* haben gezeigt, dass bei Verwendung von monodispersen Siliciumdioxidpartikeln die Herstellung ultradünner Polymermembranen mit einer Dicke von 10 nm bis 100 nm möglich ist.<sup>[151, 166, 167]</sup> Dabei konnte der Porendurchmesser gezielt über die Partikelgröße von 100 nm bis 1000 nm eingestellt werden.<sup>[168]</sup> Eine geringe Dicke der Membran ist erwünscht, da so der Strömungswiderstand an den Membranwänden verringert wird. Zugleich wird

die Gefahr der Adsorption der zu trennenden Verbindungen an den Membranpolymeren vermindert.<sup>[169]</sup> Die Verwendung von Templaten aus Metallpartikeln erfordert ein anschließendes aggressives Entfernen mit Säuren. Insbesondere bei der Verwendung von Siliciumdioxid-Templaten ist eine anschließende Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure (HF) nötig. Dieser Nachteil kann mit wasserlöslichen Templaten umgangen werden. Durch die Modifizierung einer früh bekannten Salzeliminierungsreaktion von PAAL und KÜHN<sup>[120]</sup> gelang es EPPLÉ,<sup>[101]</sup> eine stabile Dispersion dieser Partikel in einem Größenbereich von 100 nm bis 300 nm herzustellen. Diese Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit modifiziert, sodass es gelungen ist, dispersionsstabile nanoskalige Natriumchloridpartikel mit einer Größe von 80 nm herzustellen (Abschnitt 3.2).

Die verwendeten Partikel-Polymer-Dispersionen aus den Polymeren Poly-*DL*-Lactid (PDLA) oder Polysulfon (PSU) (Abbildung 4-1), nanokristallinem Natriumchlorid und dem Dispersionsmittel Dichlormethan wurden in dieser Arbeit mit unterschiedlichen Verfahren (Airbrush-Verfahren, Spin-Coating-Verfahren und Dip-Coating-Verfahren) auf geeignete Substrate aufgetragen. Die Natriumchlorid-Template wurden nach dem Eintrocknen des Polymers an der Luft mit Wasser herausgelöst, sodass eine poröse Polymermembran auf dem Substrat zurückblieb.

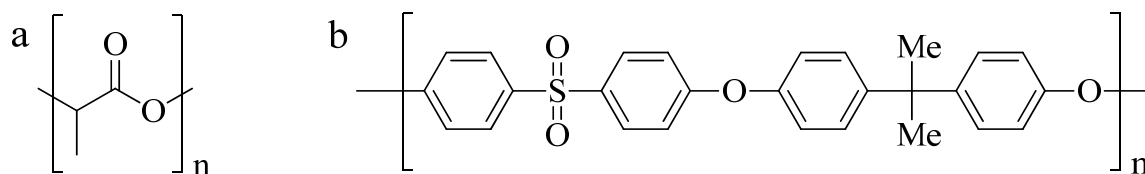


Abbildung 4-1: Für die Herstellung der Polymermembranen Verwendete Polymere: a) Poly-*DL*-Lactid (PDLA) und b) Polysulfon (PSU)

Eine Anforderung an die Substrate ist, dass sie sich von der Polymer-Partikel-Dispersion benetzen lassen. Des Weiteren ist es wichtig, dass sich die Polymermembranen nach Trocknung und Aufarbeitung wieder gut vom Substrat ablösen lassen. GOEDEL *et al.* haben dieses Problem gelöst, indem die Polymermembranen auf einer Wasseroberfläche als Träger hergestellt wurden. Die dabei verwendeten UV-aushärtenden photovernetzbaren Flüssigkeit-Siliciumdioxidpartikel-Dispersionen ließen sich nach Aushärtung von der Wasseroberfläche abnehmen und auf andere Materialien übertragen.<sup>[151, 166]</sup>

Die Herstellung der Polymermembranen mit Natriumchlorid als Templat auf der Wasseroberfläche konnte nicht realisiert werden. Da die Partikel nur in Dichlormethan stabile Dispersionen ergeben und die Dichte von Dichlormethan<sup>[170]</sup> mit  $1,33 \text{ g cm}^{-3}$  höher als Wasser und die meisten anderen Lösungsmittel ist, würde die Natriumchlorid-Polymer-Dispersion nicht mehr auf der Lösungsmitteloberfläche liegen, sondern untergehen. Die wenigen anderen Lösungsmittel mit höherer Dichte als Dichlormethan konnten nicht verwendet werden, da diese alle mit Dichlormethan mischbar sind. Da die Synthese der Polymermembranen auf flüssigen Oberflächen in unserem Fall nicht möglich war, musste auf die Verwendung von festen Trägern zurückgegriffen werden.

Eine Möglichkeit ist die Auftragung der Natriumchlorid-Polymer-Dispersion auf einen wasserlöslichen Träger. Mit dem Herauswaschen der Template löst sich gleichzeitig der Träger, und die Polymermembran kann von der Wasseroberfläche abgenommen werden. Hierzu wurden Versuche mit Kaliumbromid-Presslingen durchgeführt. Die Presslinge wurden mit der Natriumchlorid-Polymer-Dispersion beschichtet und nach dem Eintrocknen der Dispersion in Wasser aufgelöst.

Bei dieser Methode konnten die abgelösten Polymermembranen von der Wasseroberfläche abgenommen werden. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehens lag in dem gleichzeitigen Herauslösen der Natriumchlorid-Template, sodass die isolierten Polymermembranen nicht weiter aufgearbeitet werden mussten.

Die Verwendung der Kaliumbromid-Presslinge hatte auch Nachteile. So waren die Presslinge auf einen Durchmesser von 13 mm beschränkt. Ein weiterer Nachteil war, dass der Pressling beim Dip-Coating-Verfahren von beiden Seiten benetzt wurde. Beim Auflösen des Kaliumbromids hafteten die beiden Polymerschichten zusammen und konnten nicht mehr ohne Beschädigung getrennt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Trägermaterialien aus Glas, Metall und Kunststoff getestet. Der getestete Kunststoff PTFE (Polytetrafluorethylen) hatte den Vorteil, dass sich die Polymermembranen leicht von dem flexiblen Träger abziehen ließen. Allerdings war aufgrund der schlechten Haftung der Dispersion auf dem Träger die Oberfläche nicht vollständig benetzt und die Membran von schlechter Qualität. Andere Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen konnten aufgrund der begrenzten Beständigkeit gegenüber chlorierten Lösungsmitteln nicht eingesetzt werden. Als am besten geeignet erwiesen sich Silicium-Wafer. Diese konnten leicht zugeschnitten werden, haben eine genau definierte ebene Oberfläche und die nötige Beständigkeit gegenüber den eingesetzten Lösungsmitteln. Aufgrund dessen wurden die Beschichtungen mit Trägern aus Silicium fortgeführt.

Die Ablösung der PDLLA-Membranen erfolgte durch Erwärmen des Trägers mit Wasser von ca. 65 °C über die spezifische Glasübergangstemperatur von PDLLA ( $T_g = 58\text{ °C}$ ). Durch die Wärmebehandlung des Trägers über die  $T_g$  von PDLLA erweichte das Polymer, sodass es sich leicht vom Träger abziehen ließ.

Dieses Vorgehen gelang auch bei den PSU-Membranen ( $T_g = 180\text{ °C}$ ), obwohl die Erwärmung unter der spezifischen Glasübergangstemperatur lag. Untersuchungen von KIM *et al.*<sup>[171]</sup> haben gezeigt, dass sich die  $T_g$  mit der Dicke der Polymerfolie um bis zu 50 K verringern kann. Dabei bezieht sich die Veränderung auf alle Arten von Polymeren, die keine spezifische Wechselwirkung mit dem Substrat eingehen. Hinzu kommen Arbeiten von SIEMANN,<sup>[172]</sup> der Experimente an PDLA zur Abhängigkeit der  $T_g$  von dessen Wassergehalt durchgeführt hat. Auch hier ist eine signifikante Reduzierung der  $T_g$  von bis zu 28 K gemessen worden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die in dieser Arbeit hergestellten Polymermembranen mindestens den in der Literatur angegebenen Gehalt an Wasser aufgenommen haben (PDLA bei 23 °C: 1,2 Gew.%; PSU bei 23 °C: 0,7 Gew.)<sup>[172, 173]</sup> und den beschriebenen Effekten unterliegen. Die Summe der Effekte ist beim PSU nicht groß genug, um das Material komplett zu erweichen, jedoch ausreichend, damit es bei der Abtrennung vom Substrat nicht spröde bricht. Abbildung 4-2 zeigt die Ausgangspolymere und die daraus hergestellten a) PDLA- und b) PSU-Membranen.

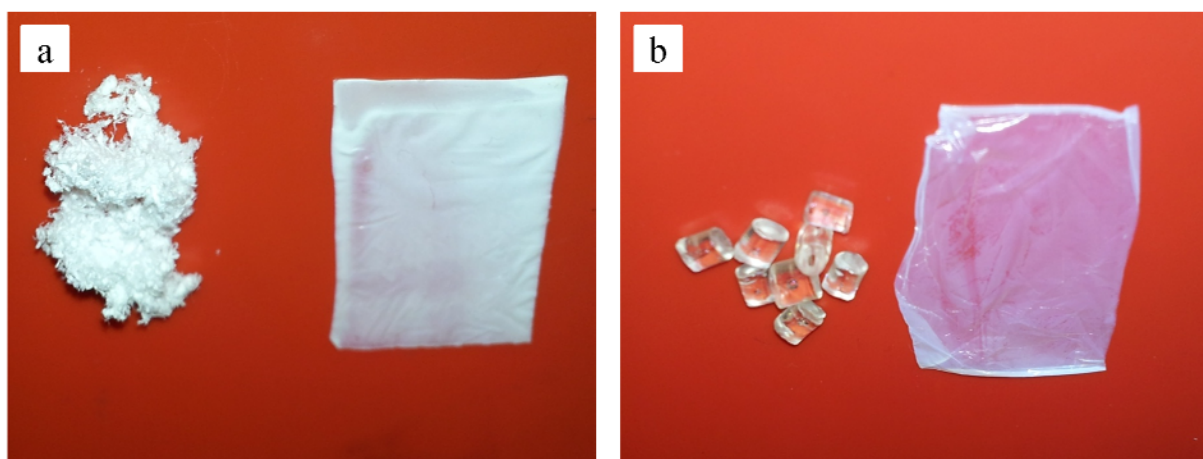


Abbildung 4-2: Mittels Dip-Coating hergestellte Polymermembranen (rechts) und die jeweiligen Ausgangsmaterialien (links): a) PDLA, b) PSU

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der unterschiedlichen verwendeten Methoden zur Beschichtung von Silicium-Wafern dargestellt.

## **4.2 Herstellung poröser Polymermembranen durch pneumatische Zerstäubung mit der Airbrush-Pistole**

Die Beschichtung der Silicium-Wafer mit der Natriumchlorid-Polymer-Dispersion für die Herstellung der Polymermembranen erfolgte mit einer handelsüblichen Airbrush-Pistole. Für die Zerstäuber stehen Düsen mit Durchmessern von 0,15 mm bis 0,60 mm zur Verfügung. In Kombination mit variabel anzulegenden Drücken von einem bis vier bar ist es so möglich, ein sehr feines Aerosol mit Tröpfchendurchmessern im Submikrometerbereich bei relativ hohen Flüssigkeitsdurchsätzen zu erhalten. Daher bietet sich die Zerstäuber-Technik für die gleichmäßige und flächendeckende Belegung von Silicium-Wafern mit Natriumchlorid-Polymer-Dispersionen an.

Technisch wird zwischen Single-Action- und Double-Action-Airbrush-Pistolen unterschieden. Beim Single-Action-Airbrush werden Luft- und zufließende Flüssigkeitsmenge gemeinsam durch Zurückziehen des Bedienhebels geregelt. Beim Double-Action-Airbrush können Luft- und Flüssigkeitsmenge mit dem Bedienhebel separat geregelt werden.

Bei den Beschichtungen der Silicium-Wafer in dieser Arbeit, wurde auf die zweite Variante zurückgegriffen, da diese eine erheblich bessere Dosierung des Durchflusses der Dispersionsmenge erlaubt. Die verwendete Double-Action-Airbrush-Pistole wurde mit einer Schraubdüse mit einem Durchmesser von 0,18 mm betrieben. Als Treibgas wurde Argon mit einem Druck von einem bis drei bar verwendet. Abbildung 4-3 zeigt die für die Beschichtungen verwendete Airbrush-Pistole.



Abbildung 4-3: Verwendete Double-Action-Airbrush-Pistole zur Beschichtung der Silicium-Wafer mit einer Natriumchlorid-Polymer-Dispersion

Die Natriumchlorid-Polymer-Dispersionen wurden unmittelbar vor dem Versprühen mit einer Pipette in den Flüssigkeitsbehälter eingefüllt. Der Behälter wurde sofort mit Parafilm verschlossen und die Dispersion umgehend versprüht. Hierdurch wurde eine geringe Kontaktzeit zwischen den Dispersionen im Flüssigkeitsbehälter und dem Behältermetall sichergestellt. Dieses Vorgehen war nötig, um mögliche Wechselwirkungen wie Aggregation oder Koagulation der dispergierten Partikel zu vermeiden.

Die ersten Versuche der Beschichtung mittels pneumatischer Zerstäubung wurden mit einer Dispersion aus 0,50 g PDLLA, 0,50 g nanopartikulärem Natriumchlorid (Abbildung 3-24) und 10 mL Dichlormethan bei einem bar Druck durchgeführt. Diese Einwaagen ergaben sich aus der experimentell bestimmten Stabilität der Dispersion. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration wurde das System instabil und agglomerierte in kurzer Zeit. Durch die geringe Menge an Dispersionsmittel war die hergestellte Mischung zu stark konzentriert. Die daraus resultierende stark viskose Mischung verhinderte ein Versprühen der Dispersion und verstopfte die Düse. Daher wurde die Konzentration der Nanopartikel im Sol auf die Hälfte reduziert. Dies geschah durch Verdünnen des

Sols mit Dichlormethan auf das doppelte Volumen. Die so beschichteten Silicium-Wafer wurden rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert (Abbildung 4-4).

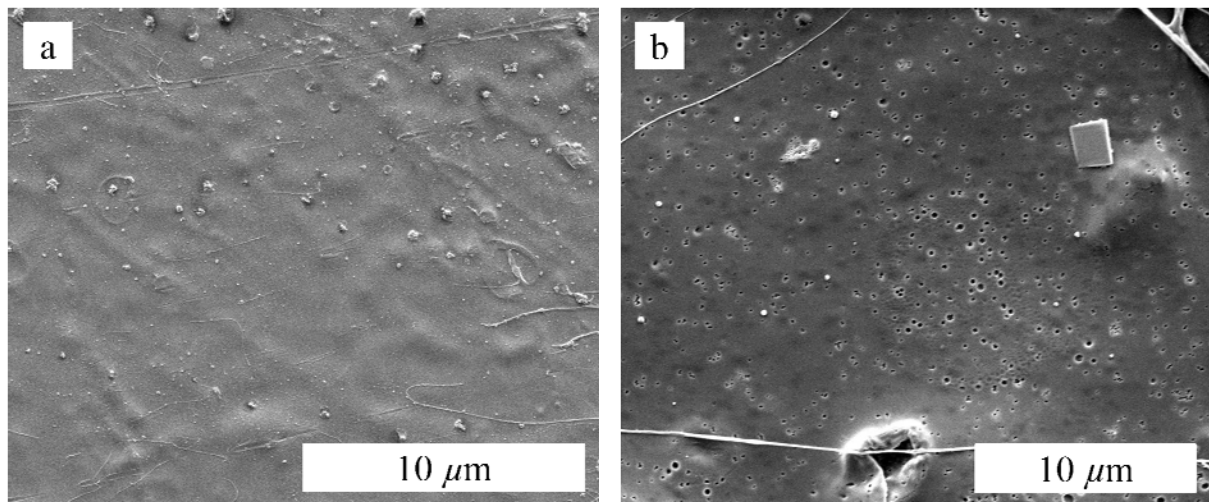


Abbildung 4-4: REM-Aufnahmen der PDLLA-Membranen nach der Aufarbeitung mit Wasser; hergestellt durch das Airbrush-Verfahren mit einer Dispersion aus 0,50 g PDLLA, 0,50 g nanopartikulärem Natriumchlorid und 20 mL Dichlormethan bei einem Druck von einem bar.

Die Aufnahmen zeigen, dass aufgrund der starken Verdünnung teilweise keine Poren im Polymer vorhanden sind (Abbildung 4-4a). An anderer Stelle auf dem gleichen Träger sind nur wenige Poren vorhanden, die zudem sehr unregelmäßig verteilt sind (Abbildung 4-4b). Ein mehrmaliges Besprühen der gleichen Stelle hätte keine Erhöhung der Porenbedeckung zur Folge. Die Schichten würden aufgrund der schnellen Trocknungszeit des Dispersionsmittels übereinander liegen, sodass sich nur die Dicke der Polymermembranen verändern würde.

Eine Lösung war, den Druck zu erhöhen, sodass die viskose Dispersion aus 0,50 g PDLLA, 0,50 g nanopartikulärem Natriumchlorid und 10 mL Dichlormethan schneller durch die Düse gepresst wurde. Bei den weiteren Versuchen wurde der Druck auf drei bar erhöht, und es konnte ein Austritt der



Dispersion an der Düse beobachtet werden. Die daraus resultierenden Beschichtungen sind in Abbildung 4-5 gezeigt.

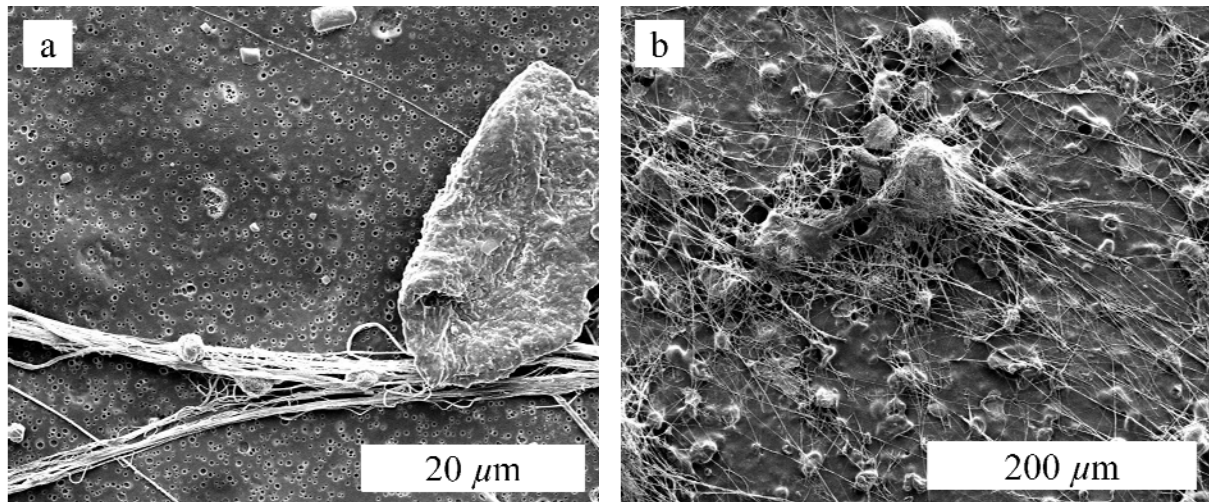


Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen der PDLLA-Membranen nach der Aufarbeitung mit Wasser, hergestellt durch das Airbrush-Verfahren mit einer Dispersion aus 0,50 g PDLLA, 0,50 g nanopartikulärem Natriumchlorid und 10 mL Dichlormethan bei einem Druck von drei bar.

Anhand der Aufnahmen in Abbildung 4-5a lässt sich erkennen, dass durch die Erhöhung des Druckes auf drei bar die Porenbedeckung im Gegensatz zu dem Versuch mit der halbkonzentrierten Dispersion vergrößert werden konnte (vgl. Abbildung 4-4a). Jedoch ergibt sich mit der Erhöhung des Druckes ein anderes Problem. Das verwendete Lösungsmittel Dichlormethan hat bei 25 °C einen Dampfdruck von 470 hPa und verdunstet, bevor es auf den Träger trifft. Dies hatte zur Folge, dass die Natriumchlorid-Polymer-Dispersion schon während des Austretens aus der Düse aushärtet. Als Resultat entstanden die in Abbildung 4-5b zu erkennenden Polymerfäden, wobei die Oberfläche der Membranen nicht mehr klar definiert war. Um dem entgegenzuwirken, wurden verschiedene Konzentrations- und Druckeinstellungen getestet. Allerdings gelang es nicht, ein akzeptables Ergebnis zu erzielen. Die Herstellung einer

stabilen Dispersion der Natriumchloridpartikel in einem Lösungsmittel mit geringerem Dampfdruck als Dichlormethan gelang nicht.

Für weitere Versuche mit den Polymermembranen, insbesondere für die Diffusionsexperimente, ist es wichtig, dass die Oberflächen definiert sind. Durch die Herstellung mit dem Airbrush-Verfahren konnte dies nicht erreicht werden. Zwar war es möglich, durch das Verfahren poröse Materialien herzustellen, jedoch wiesen diese eine unregelmäßige Oberfläche auf.

### **4.3 Herstellung poröser Polymermembranen durch Spin-Coating**

In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass es möglich ist, poröse Oberflächen durch die Einwirkung von wasserlöslichen Natriumchlorid-Templaten herzustellen. Die dort angewandte Spray-Methode führte allerdings wegen der inhomogenen Oberfläche der Polymermembranen zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Da das Dispersionsmittel Dichlormethan für eine stabile Dispersion unverzichtbar ist, musste auf eine andere Methode zurückgegriffen werden, die es ebenso erlaubt, Oberflächen gleichmäßig zu beschichten. Daher wurde die Beschichtung durch einen Spin-Coater (Abbildung 4-6) gewählt. Mit dem Spin-Coater ist es möglich, über die Rotationsgeschwindigkeit und Viskosität der verwendeten Dispersion die Membrandicke einzustellen. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung des Spin-Coaters liegt in der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Beschichtung erfolgte durch das Einlegen eines  $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$  großen Silicium-Wafers in die Aussparung des Substrathalters und anschließender Zugabe der Dispersion.

In den Beschichtungsversuchen mittels pneumatischer Zerstäubung wurde gezeigt, dass eine Dispersion aus 0,50 g PDLLA, 0,50 g nanokristallinem Natriumchlorid und 10 mL Dichlormethan eine gute Oberflächenbedeckung ergibt. Darüber hinaus ist dieses Mischungsverhältnis über mehrere Stunden

stabil und neigt nicht zu Agglomeration. Diese Dispersion wurde daher für das Dip-Coating verwendet. Nachdem das Substrat die vorgegebene Zeit und Rotationsgeschwindigkeit durchlaufen hatte, wurden die Membranen vom Silicium-Wafer abgelöst und die Template mit Wasser herausgewaschen.



Abbildung 4-6: Verwendeter Spin-Coater zur Beschichtung der Silicium-Wafer mit einer Natriumchlorid-Polymer-Dispersion

Bei der Beschichtung wurden jeweils  $100\ \mu\text{L}$  Dispersion aufgetragen und bei vorher festgelegten Rotationsgeschwindigkeiten (rps = *revolutions per second*) von 50 rps bis 300 rps in 50er-Schritten 10 s lang rotiert. Mit dieser Variation der Rotationsgeschwindigkeit sollten möglichst viele Membranen mit unterschiedlicher Dicke hergestellt werden. Die hergestellten Polymermembranen wurden rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert. In Abbildung 4-7 sind die Querschnitte und die dazugehörigen Oberflächen abgebildet.

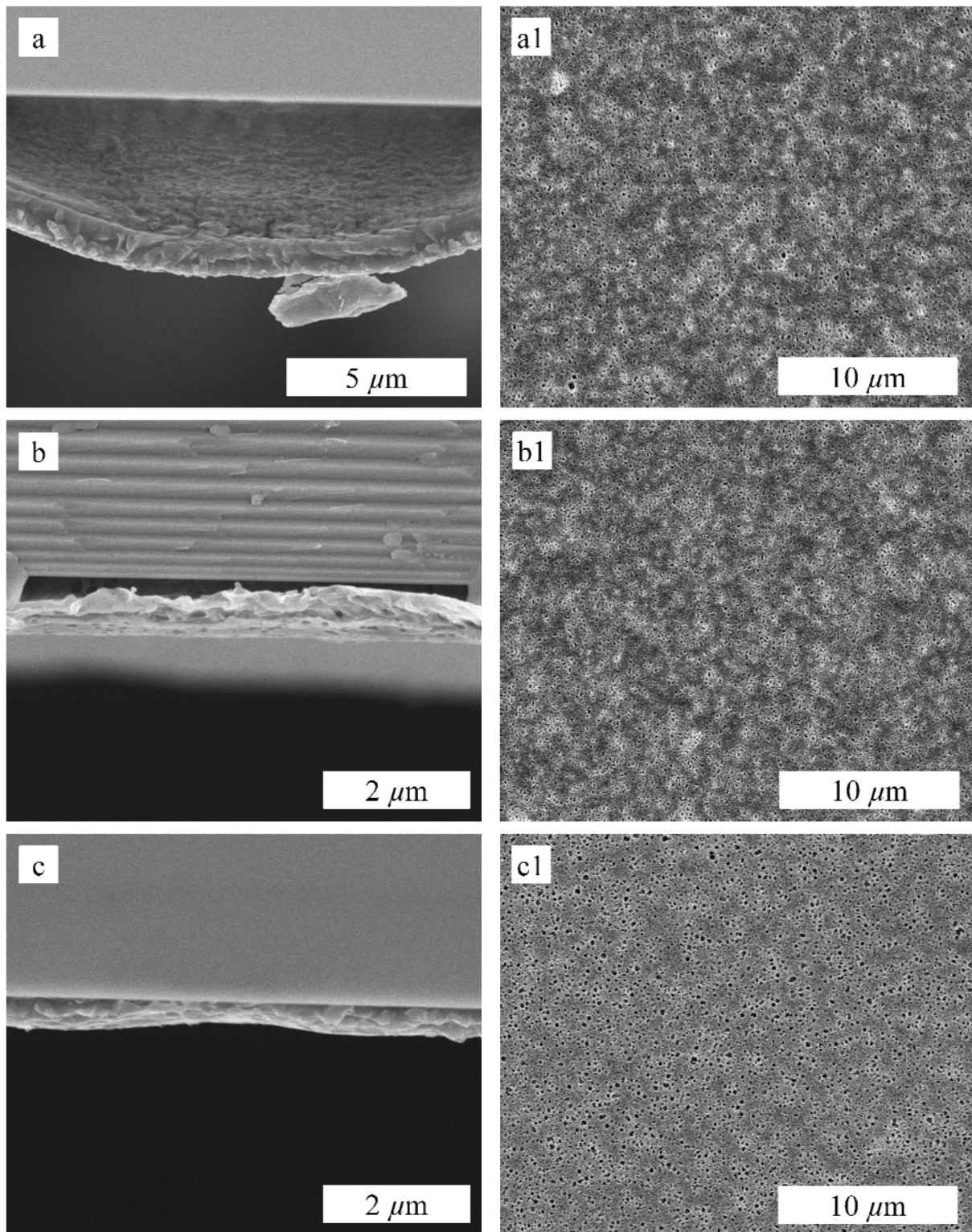


Abbildung 4-7: REM-Aufnahmen von ausgewählten, durch Spin-Coating hergestellten PDLLA-Membranen: links, Abhängigkeit der Membrandicke von der Umdrehungszahl in rps: a) 100, b) 200, c) 300; rechts, dazugehörige Oberflächenaufnahmen

Auf der Basis der REM-Aufnahmen wurden die Dicke und die Porenbedeckung der hergestellten porösen Polymermembranen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Für die Berechnung der Porenbedeckung wurde die Anzahl der Poren (Abbildung 4-7) mit der durchschnittlichen Fläche, die eine Pore einnimmt, multipliziert.

Tabelle 4-1: Übersicht der Ergebnisse der mittels Spin-Coating hergestellten PDLA-Membranen mit 0,50 g Natriumchlorid

rps	Aufgetragenes Volumen / $\mu\text{L}$	Porengröße / nm	Porenbedeckung / %	Dicke der Membran / $\mu\text{m}$
50	100	100	9,1	1,25
100	100	100	9,9	1,25
150	100	110	10	1,25
200	100	110	9,7	0,55
250	100	110	9,7	0,50
300	100	170	19	0,30

Die Daten in Tabelle 4-1 zeigen, dass es möglich ist, mittels Spin-Coating Polymermembranen mit einer Dicke von 0,30  $\mu\text{m}$  bis 1,25  $\mu\text{m}$  herzustellen. Dabei führt diese Methode zu definierten Oberflächen mit einer homogenen Porenverteilung.

Die Membrandicke ändert sich bei Rotationsgeschwindigkeiten von 50 rps bis 150 rps nicht. Erst ab einer Geschwindigkeit von 200 rps tritt eine deutliche Abnahme der Membrandicke auf. Offensichtlich muss erst eine gewisse Adhäsionskraft überwunden werden, bevor die überschüssige Dispersion vom Substrat abgeschleudert wird. Ein weiterer Faktor ist die hohe Viskosität der

eingesetzten Dispersionen, die bei niedrigeren Rotationsgeschwindigkeiten schlechter abgetragen wird.

Über diese Methode lassen sich bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten dünnere Schichten aufzutragen. Jedoch wird ersichtlich, dass mit steigender Umdrehungszahl die Porengröße zunimmt (Abbildung 4-7c1 und Tabelle 4-1). Dies ist einerseits die Folge des verwendeten leicht flüchtigen Lösungsmittels Dichlormethan und andererseits der Einfluss der Zentrifugalkraft, welche während der Rotation auf die Partikel einwirkt. Bei steigender Rotationsgeschwindigkeit wird mehr überschüssige Dispersion vom Substrat geschleudert. Die auf dem Substrat zurückbleibende Dispersion, wird durch das Verdampfen des Dispersionsmittels aufkonzentriert, worauf die Partikel agglomerieren und eine Porenvergrößerung bewirken.

Zu diesem Effekt kommt, dass die Dispersion durch das Verdampfen des Dispersionsmittels viskoser wird. Natriumchlorid ist mit einer Dichte von  $2,17 \text{ g cm}^{-3}$  schwerer als das verwendete PDLLA mit einer Dichte von  $1,21 \text{ g cm}^{-3}$ . Bei Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit steigt auch die Zentrifugalkraft, die eine größere Wirkung auf die schwereren Partikel hat. Dadurch werden die Natriumchloridpartikel während des Aushärtens der PDLLA-Komponente nach außen gezogen und dehnen das aushärtende Polymer. Diese Auswirkung ist bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 300 rps erkennbar (Abbildung 4-7c1 und Tabelle 4-1 Nr. 6). Ein weiterer Effekt, der direkt mit der Porenvergrößerung einhergeht, ist der beobachtete Anstieg der prozentualen Porenbedeckung. Bei Rotationsgeschwindigkeiten bis 250 rps liegen diese annähernd konstant bei ca. 10 %. Erst ab einer Geschwindigkeit von 300 rps steigt die Porenbedeckung auf 19 % deutlich an. Die beschriebenen Effekte führen zu einer Inhomogenität der Poren, die bei einer

Rotationsgeschwindigkeit von 300 rps sehr stark ausgeprägt ist (Abbildung 4-7c1).

Die Versuche zur Herstellung poröser Polymermembranen mittels Spin-Coating haben gezeigt, dass durch die Einstellung geeigneter Parameter Membranen bis zu einer Dicke von wenigen hundert Nanometern synthetisiert werden können. Die auf die Partikel wirkenden Kräfte stören ab einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit die Homogenität der Porengröße. Diese Tatsache und die schlechte Handhabung der sehr dünnen Polymermembranen erfordern ein anderes Verfahren zu Herstellung poröser Folien.

#### **4.4 Herstellung poröser Polymermembranen durch Dip-Coating**

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass eine hohe Rotationsgeschwindigkeit einen negativen Effekt auf die Homogenität der Porengröße hat. Aufgrund dessen wurde ein schonenderes Verfahren gewählt, um poröse Polymermembranen herzustellen.

Mit dem Dip-Coating-Verfahren ist es möglich eine Vielzahl von Materialien auf einfache Weise zu beschichten. Einen weiteren Vorteil bieten die möglichen Variationen an Parametern wie z. B. Eintauchgeschwindigkeit, Verweilzeit, Eintauchtiefe und Austauschgeschwindigkeit. Dadurch können genau definierte und reproduzierbare Beschichtungen erhalten werden. In Abbildung 4-8 ist der in dieser Arbeit für die Beschichtungen der Silicium-Wafer verwendete Dip-Coater abgebildet.





Abbildung 4-8: Verwendeter Dip-Coater zur Beschichtung der Silicium-Wafer mit einer Natriumchlorid-Polymer-Dispersion

Aufgrund des geringen Abstandes zwischen Trägerhalterung und Bodenfläche war es nur möglich, kleine Träger von maximal 6 cm Länge zu beschichten. Die Beschichtung erfolgte durch das Einspannen des Silicium-Wafers in die weiße Halterung des Dip-Coaters und anschließendes Eintauchen in die Natriumchlorid-Polymer-Dispersion. Nach dem Herausziehen des Wafers aus der Dispersion wurde gewartet, bis die abgeschiedene Schicht ausgehärtet war. Daraufhin wurde der beschichtete Wafer mit Wasser behandelt, um so die Template herauszuwaschen. Das Ablösen der Polymermembranen erfolgte durch vorsichtiges Abziehen der Folie mit einer Pinzette unter 65 °C warmem Wasser.



#### 4.4.1 Herstellung poröser PDLLA-Membranen

Bei der Beschichtung der Silicium-Wafer mittels Dip-Coating wurde eine Dispersion aus 0,50 g PDLLA, 0,50 g nanopartikulärem Natriumchlorid (Abbildung 3-24) und 10 mL Dichlormethan verwendet. Abbildung 4-9 zeigt zum einen den noch beschichteten Silicium-Wafer (a) und zum anderen die abgelösten, teilweise getrockneten Membranen (b).

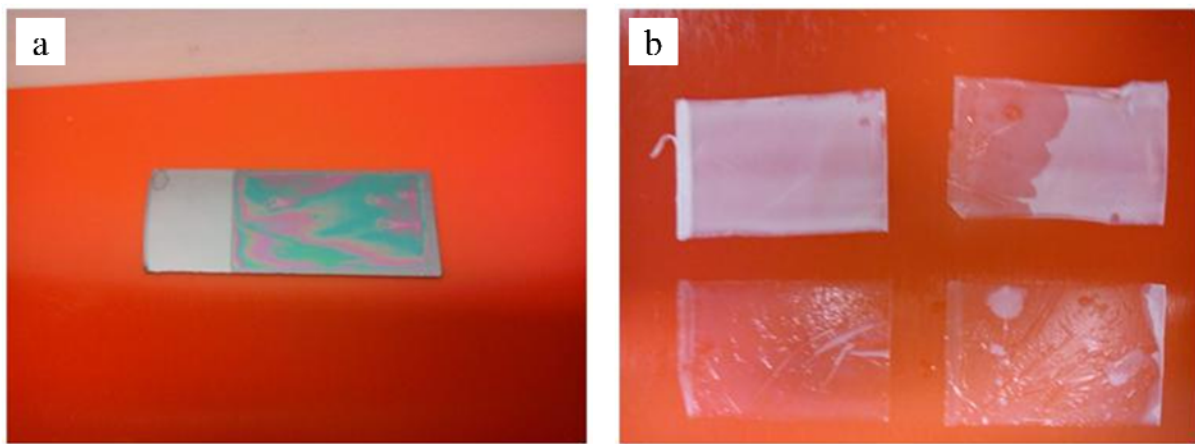


Abbildung 4-9: a) mit PDLLA beschichteter Silicium-Wafer, b) vom Silicium-Wafer abgelöste PDLLA-Membranen

Für die Bestimmung der Porenoberfläche und der Dicke der PDLLA-Membranen wurde vor und nach dem Herauslösen der Template rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht (Abbildung 4-10). In Abbildung 4-10a und 4-10c sind deutlich die eingebetteten Natriumchloridkristalle zu erkennen, die teils noch aus der PDLLA-Membran herausragen. Nach dem Herauswaschen der Template mit Wasser bleiben an den vorher mit Templaten besetzten Stellen homogene Poren zurück (Abbildung 4-10b).

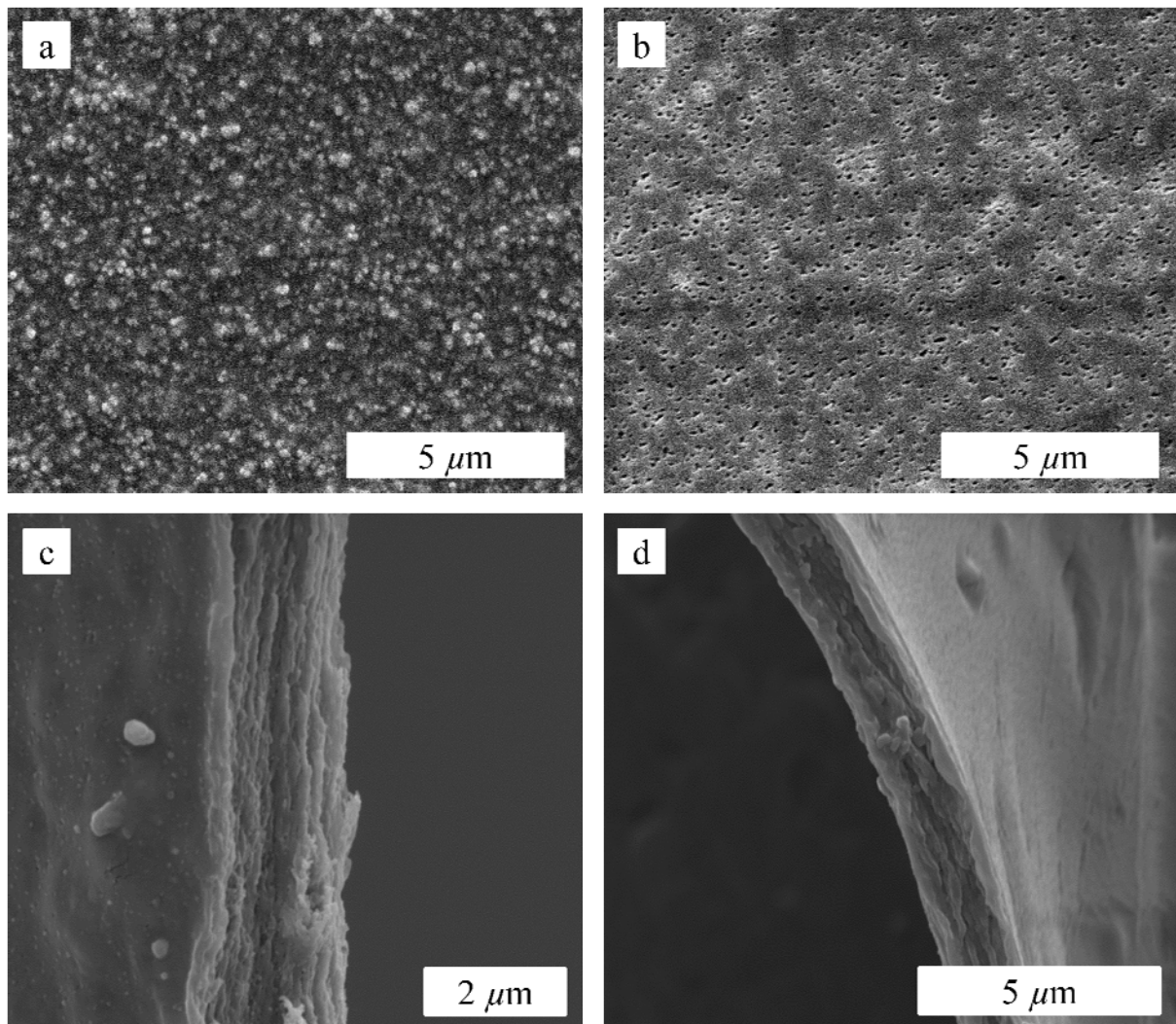


Abbildung 4-10: REM-Aufnahmen der durch Dip-Coating hergestellte PDLLA-Membran aus 0,50 g NaCl, 0,50 g PDLLA und 10 mL Dichlormethan und einer Verweilzeit von 10 s: Oberflächenaufnahme a) vor der Behandlung mit Wasser, b) nach der Behandlung mit Wasser; Querschnittsaufnahme c) vor der Behandlung mit Wasser, d) nach der Behandlung mit Wasser.

Abbildung 4-10c und 4-10d zeigt die Querschnitte der Membranen vor und nach dem Herauslösen der Template. Dabei kann eine Verminderung der Dicke der Membran um ca. 25 % beobachtet werden. Die Reduzierung ist eine Folge der Behandlung der Membranen mit ca. 65 °C warmen Wasser um diese vom Träger zu lösen. Durch das Erwärmen über die Glasübergangstemperatur von

PDLLA erweicht das Polymer und es kommt zum teilweisen Kollabieren der Membran (vgl. Abbildung 4-10c und 4-10d).

Vor und nach dem Herauswaschen der Template wurde die PDLLA-Membran mittels Röntgenpulverdiffraktometrie vermessen. Das Diffraktogramm sollte Aufschluss darüber geben, ob noch Natriumchloridkristalle in der Membran verblieben sind. In Abbildung 4-11 sind die gemessenen Diffraktogramme dargestellt.

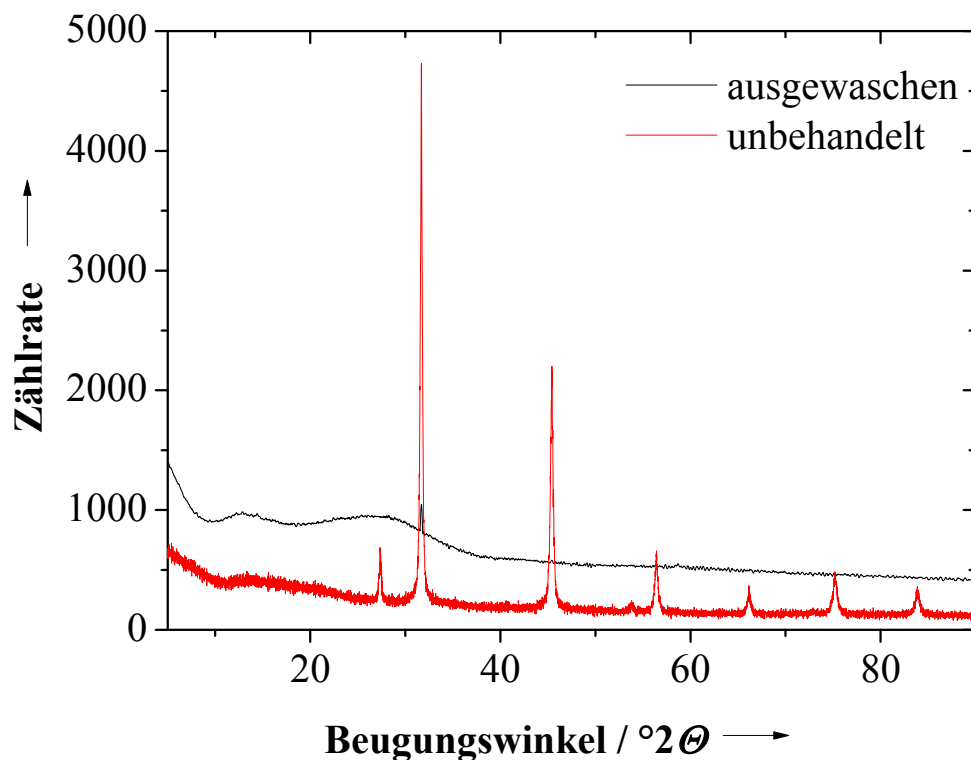


Abbildung 4-11: Röntgenpulverdiffraktogramme der PDLLA-Membran vor und nach dem Herauswaschen der Template

Das Diffraktogramm der PDLLA-Membran nach dem Herauslösen der Template zeigt nur noch eine Spur des größten Reflexes für Natriumchlorid bei 31,8 °2θ. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Natriumchlorid durch den Waschvorgang nahezu vollständig entfernt wurde.

Durch die Variation der zugegebenen Menge von Natriumchlorid zu der Polymerlösung konnten PDLLA-Membranen mit unterschiedlichen Porendichten hergestellt werden. Dabei wurden prozentuelle Porenbedeckungen von 1 % bis 13 % erreicht. Die Berechnung der Fläche erfolgte auf Grundlage der REM-Aufnahmen aus Abbildung 4-12. Hierzu wurde die Anzahl der Poren mit der durchschnittlichen Fläche, die eine Pore einnimmt, multipliziert.

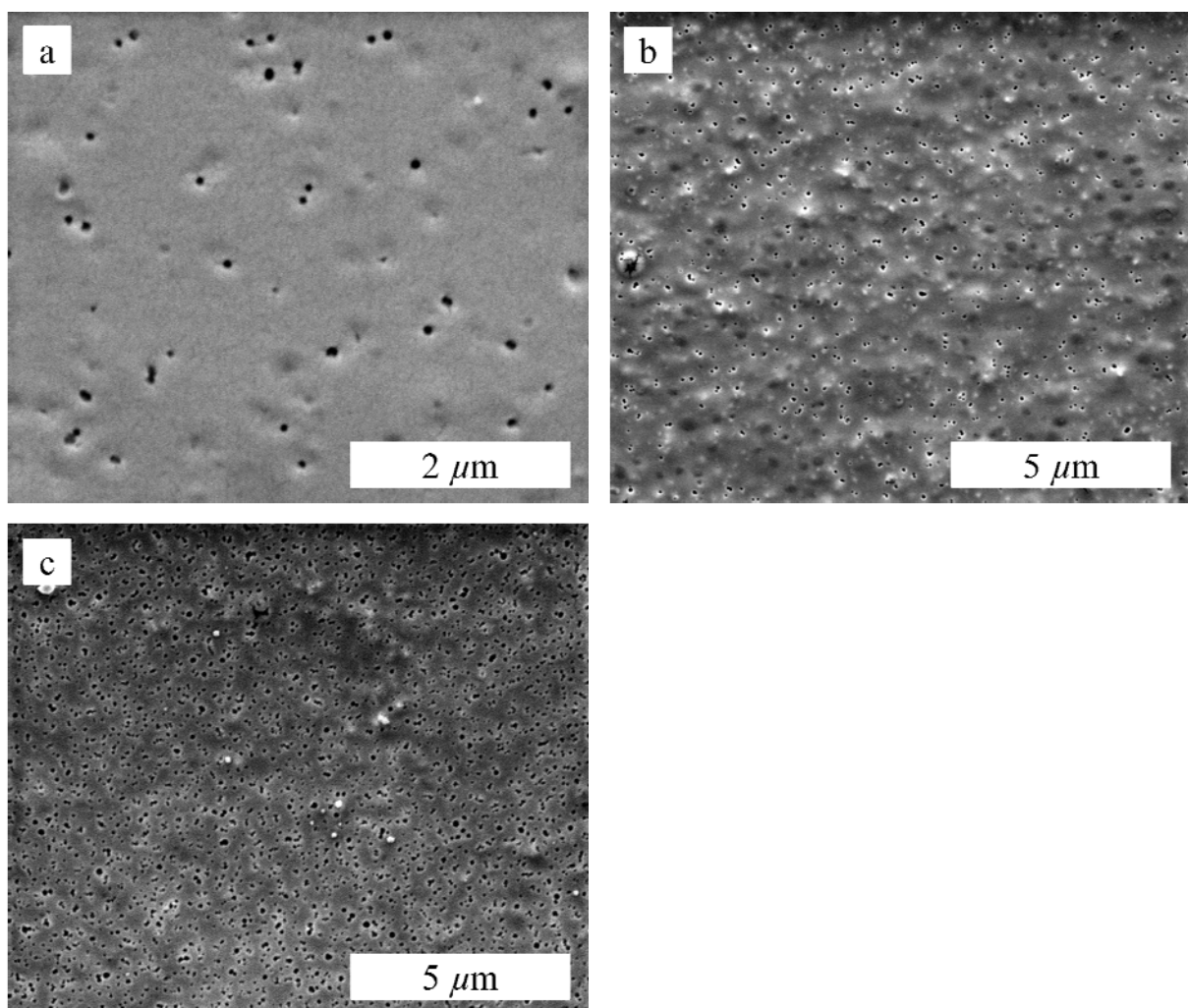


Abbildung 4-12: REM-Aufnahmen der PDLLA-Membranoberflächen mit einem Massenanteil an Natriumchlorid von a) 0,10 g, b) 0,20 g, c) 0,50 g (pro 0,50 g PDLLA)

Die eingewogenen Massen an Natriumchlorid sowie die daraus resultierende Porenbedeckung sind in Abbildung 4-13 grafisch dargestellt. Wie zu erwarten steigt mit zunehmender Natriumchloridkonzentration die Porenbedeckung an.

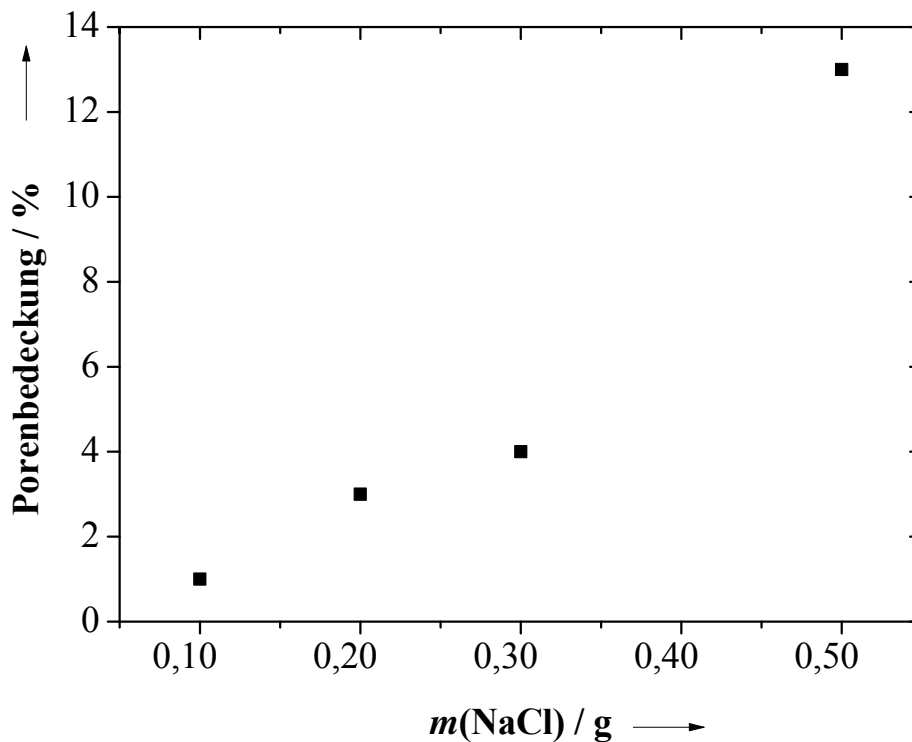


Abbildung 4-13: Abhängigkeit der Porenbedeckung als Funktion der zugegebenen Menge an Natriumchlorid zu 0,50 g PDLLA in 10 mL Dichlormethan.

Bei den hergestellten Membranen in Abbildung 4-12 sind deutlich die Poren an der Oberfläche zu erkennen. Unter dieser Oberfläche befindet sich eine offenporige poröse Schicht (Abbildung 4-14). Die Oberflächenaufnahmen lassen keine quantitativen Schlussfolgerungen über die Porosität der Membranen zu. In Abbildung 3-24 sind die verwendeten annähernd kugelförmigen Natriumchloridpartikel zu erkennen. Unter der Annahme einer hexagonal dichten Kugelpackung von Natriumchloridkristallen kann die theoretische

Porosität der Membranen mit 74 % berechnet werden, sofern das Polymer nur die Lücken zwischen den Natriumchloridkristallen ausfüllt. Allerdings ist die Porosität für die hier hergestellten Membranen abhängig vom Gehalt an Natriumchlorid. Daher lässt sich die theoretische Porosität der hier abgebildeten Membranen über die Menge an Natriumchlorid ausrechnen. Dazu wurde der Gehalt an Natrium in den unbehandelten Membranen über die Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Über die daraus ermittelten Massenprozentage an Natriumchlorid und die Dichte können die Volumina von Natriumchlorid und Polymer berechnet werden. Die Porosität  $\Phi$  berechnet sich aus dem Verhältnis von Porenvolumen  $V_P$  (entsprechend dem Volumenanteil von Natriumchlorid) zum Gesamtvolumen  $V$  (Gl. 4-1).<sup>[34]</sup>

$$\Phi = \frac{V_P}{V} \qquad \text{Gl. 4-1}$$

Diese theoretische Porosität wurde für das System mit einem Anteil von 0,50 g NaCl und 0,50 g PDLLA in 10 mL Dichlormethan zu 22 % berechnet. Für den visuellen Nachweis der Porosität wurden Querschnitte der hergestellten Membranen rasterelektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 4-14).

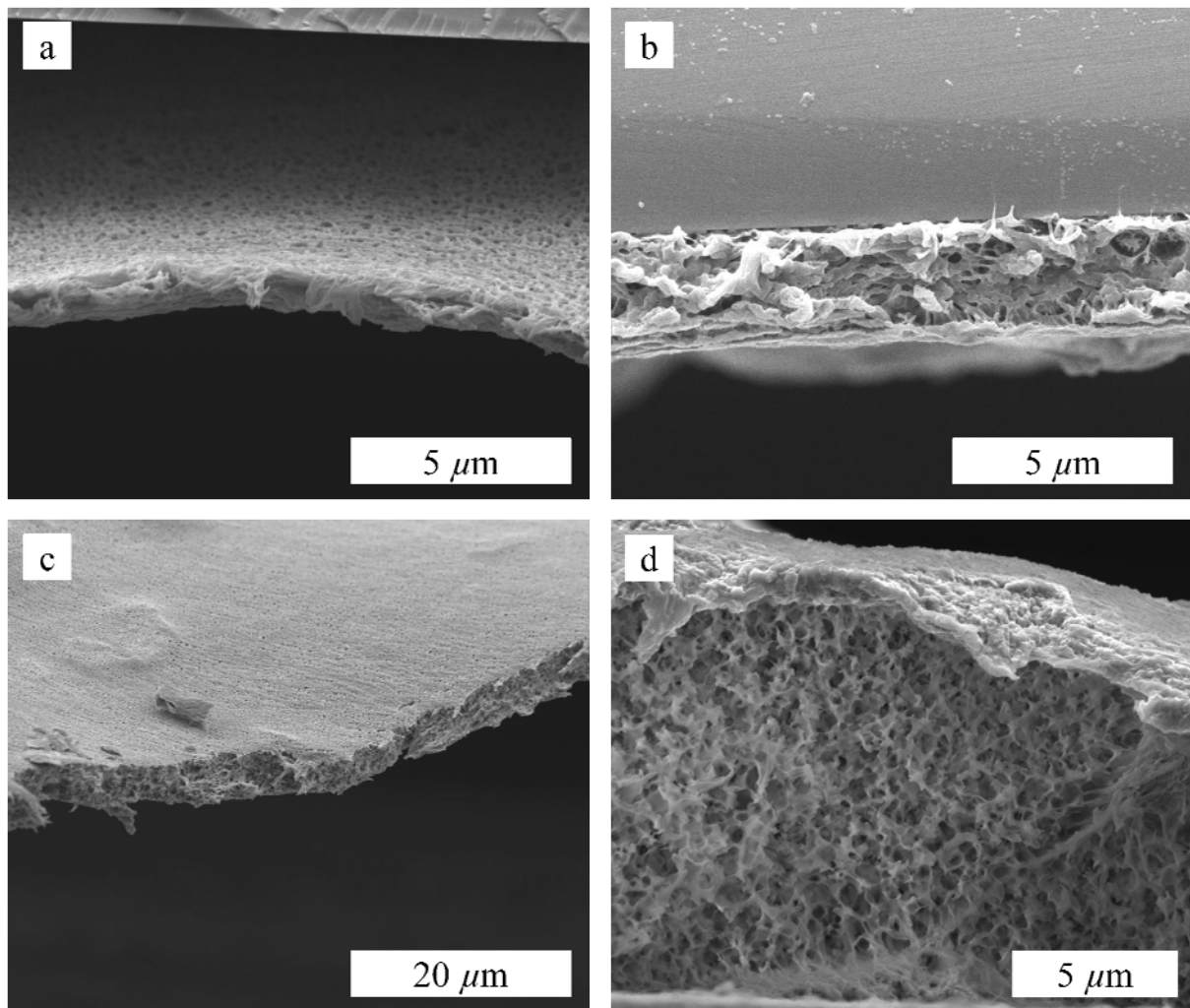


Abbildung 4-14: Rasterelektronenmikroskopische Querschnitte, von verschiedenen PDLLA-Membranen nach dem Herauswaschen der Template (0,50 g NaCl pro 0,50 g PDLLA) in Abhängigkeit von der Verweilzeit in der Beschichtungsdispersion: a) 1 s, b) 10 s, c) 30 s, d) 60 s.

Die rasterelektronenmikroskopischen Querschnitte der Membranen bestätigen ein stark vernetztes Porensystem. Wie auf den Aufnahmen zu erkennen ist, variieren die Membrandicken von 1 µm bis 10 µm. Die Herstellung von verschieden dicken Membranen war durch die Variation der Verweilzeit in der Dispersion möglich. In Abbildung 4-15 sind die Membrandicken in Abhängigkeit von der Verweilzeit aufgetragen. Die Membrandicken wurden über die in Abbildung 4-14a bis 4-14d gezeigten REM-Aufnahmen ermittelt.

Die angegebene Verweilzeiten in Abbildung 4-14 beziehen sich auf die Ruhezeiten des Silicium-Wafers in der Dispersion, also die Zeit zwischen dem Eintauchen und Austauchen.

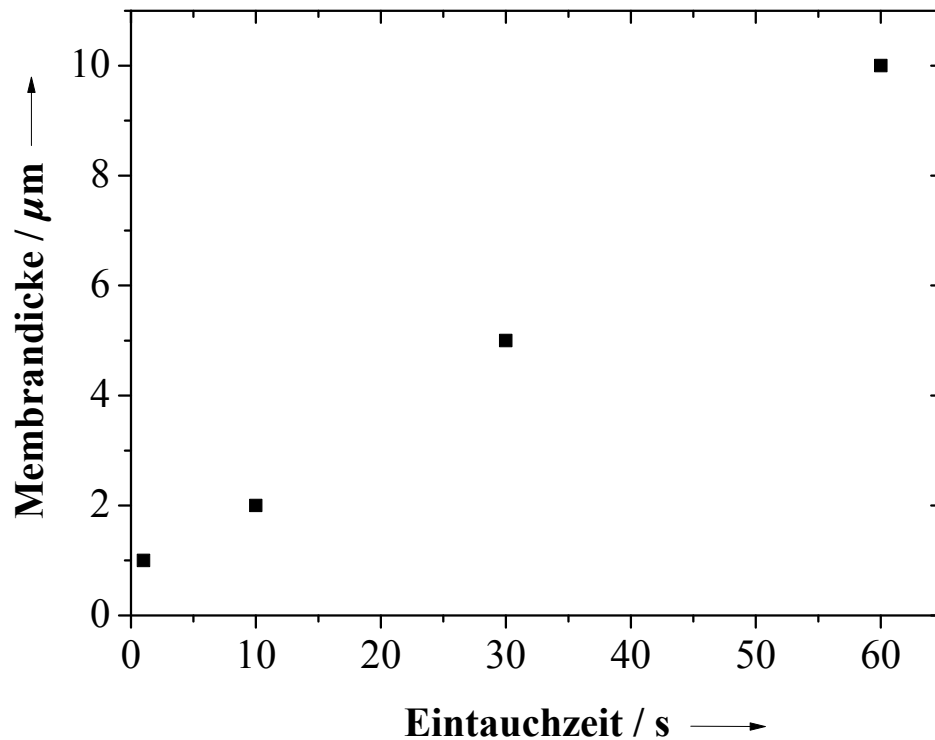


Abbildung 4-15: Abhängigkeit der PDLLA-Membrandicke von der Verweilzeit in der Natriumchlorid-PDLLA-Dispersion

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen die Abhängigkeit der Membrandicke von der Verweilzeit des Substrates in die Natriumchlorid-Polymer-Dispersion. Diese Beobachtung widerspricht allerdings der von LANDAU und LEVICH aufgestellten Gleichung (vgl. Abschnitt 2.3.3), demnach ist die Schichtdicke nicht abhängig von der Verweilzeit, sondern hauptsächlich von der Austauschgeschwindigkeit.<sup>[43]</sup> Bei Betrachtung von Gleichung 2-1 in Abschnitt 2.3.3 müssen einige ergänzende Aussagen gemacht werden. Die Gleichung bezieht sich auf einen idealisierten Vorgang, bei dem das Substrat



kontinuierlich aus der Dispersion gezogen wird. Das bedeutet, LANDAU und LEVICH nehmen eine gleichbleibende Schichtdicke  $h_0$  an der Austrittsstelle des Substrates aus der Dispersion (Abbildung 4-16) während des gesamten Beschichtungsprozesses an. Dabei gilt für  $h_0$ , dass der Film vollständig gebildet ist, aber noch keine Verdunstung bzw. Trocknung des Lösungsmittels eingetreten ist. Streng genommen gilt Gleichung 2-1 nur für ein idealisiertes System und eine Dispersion, die Newton'sches Verhalten aufweist.

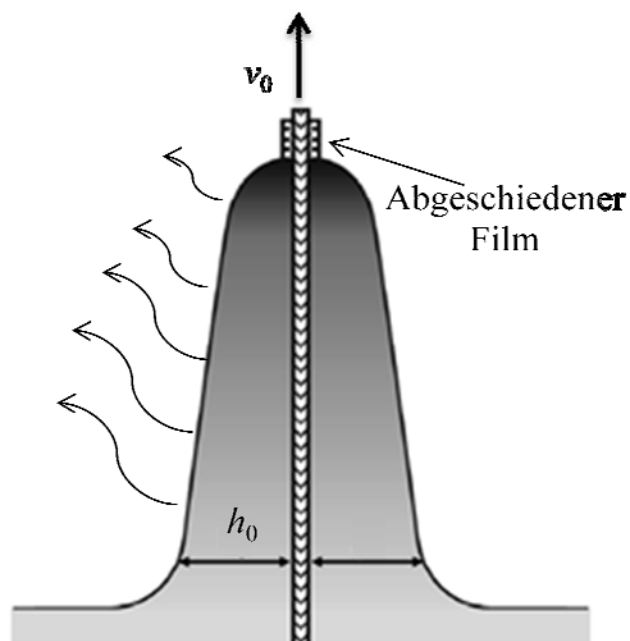


Abbildung 4-16: Schematische Darstellung der Schichtbildung durch Dip-Coating<sup>[174]</sup>

Die Austauschgeschwindigkeit bei den hier hergestellten Polymermembranen wurde mit  $85 \text{ mm min}^{-1}$  konstant gehalten. Entsprechend bedeutet das, dass auch andere Faktoren als die Austauschgeschwindigkeit auf die Schichtdicke einwirken können, so zum Beispiel die Viskosität der Dispersion.<sup>[27]</sup> Bei erhöhter Viskosität der Dispersion wird die abgeschiedene Schicht langsamer nach unten fließen mit der Folge, dass die Schicht dicker wird. Für unseren Fall würde das bedeuten, dass bei längeren Verweilzeiten im offenen Gefäß das

leicht flüchtige Lösungsmittel Dichlormethan verdampft und die Viskosität der verbleibenden Dispersion steigt. Das Resultat wäre nach dem Aushärten der abgeschiedenen Schicht eine dickere Membran. REM-Aufnahmen der Schicht am unteren Ende der hergestellten Membran (Abbildung 4-9b) zeigten, dass diese Stelle bis zu dreimal so dick ist wie die restliche Membran. REM-Aufnahmen oberhalb dieses Randes zeigten, dass die Dicke der Membran dort mit  $\pm 100$  nm nahezu konstant ist. Die Verdickung am unteren Rand der Membran, ist das Resultat der Schwerkraft, die die Suspension nach dem Herausziehen des Substrates nach unten zieht. Aufgrund der Oberflächenspannung bildet sich ein Tropfen am unteren Rand des Substrates, der für die dickere Schicht verantwortlich ist. In Tabelle 4-2 sind die experimentellen Ergebnisse und Abhängigkeiten der Dip-Coating-Versuche aus diesem Abschnitt tabellarisch zusammengefasst. Für die Bestimmung der Dicke der Membranen wurden die REM-Aufnahmen oberhalb des unteren Randes herangezogen.

Tabelle 4-2: Eigenschaften der mittels Dip-Coating hergestellten PDLLA-Membranen aus Natriumchlorid und 0,50 g PDLLA in 10 mL Dichlormethan

<b>t / s</b>	<b>m(NaCl) / g</b>	<b>Porengröße / nm</b>	<b>Porenbedeckung / %</b>	<b>Dicke / <math>\mu\text{m}</math></b>
10	0,10	95	1	2
10	0,20	90	3	2
10	0,30	90	4	2
1	0,50	90	14	1
10	0,50	90	13	2
30	0,50	90	14	5
60	0,50	90	13	10

#### **4.4.2 Herstellung poröser PSU-Membranen**

Für die Herstellung der PDLLA-Membranen erwies sich das Dip-Coating-Verfahren als am besten geeignet. Aufgrund dessen wurden die PSU-Membranen nur über dieses Verfahren hergestellt. Die ersten Versuche zu Herstellung der PSU-Membranen erfolgten mit den gleichen molaren Verhältnissen wie bei der Herstellung der PDLLA-Membranen (2,31 g PSU, 0,50 g Natriumchlorid, 10 mL Dichlormethan). Die resultierende Dispersion war sehr viskos und ungeeignet für das Dip-Coating-Verfahren, da sich nach kürzester Zeit an der Flüssigkeitsoberfläche des Eintauchgefäßes feste Schichten bildeten. Um die Viskosität zu verringern, wurde die Menge an Polymer auf die Hälfte reduziert mit der Folge, dass die Natriumchloridpartikel agglomerierten. Aus diesem Grund wurde versucht, die Viskosität über die Konzentration der Natriumchloridpartikel zu erniedrigen. Dabei zeigte eine Dispersion von 0,20 g Natriumchlorid (Abbildung 3-24) mit den ursprünglichen 2,31 g PSU in 10 mL Dichlormethan die besten Eigenschaften. Die Verweilzeit des Substrates in der Dispersion betrug 10 s. Es wurde danach mit einer Austauschgeschwindigkeit von  $85 \text{ mm min}^{-1}$  wieder herausgezogen. Die nach der analogen Aufarbeitung zu den PDLLA-Membranen resultierenden PSU-Membranen wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht (Abbildung 4-17).

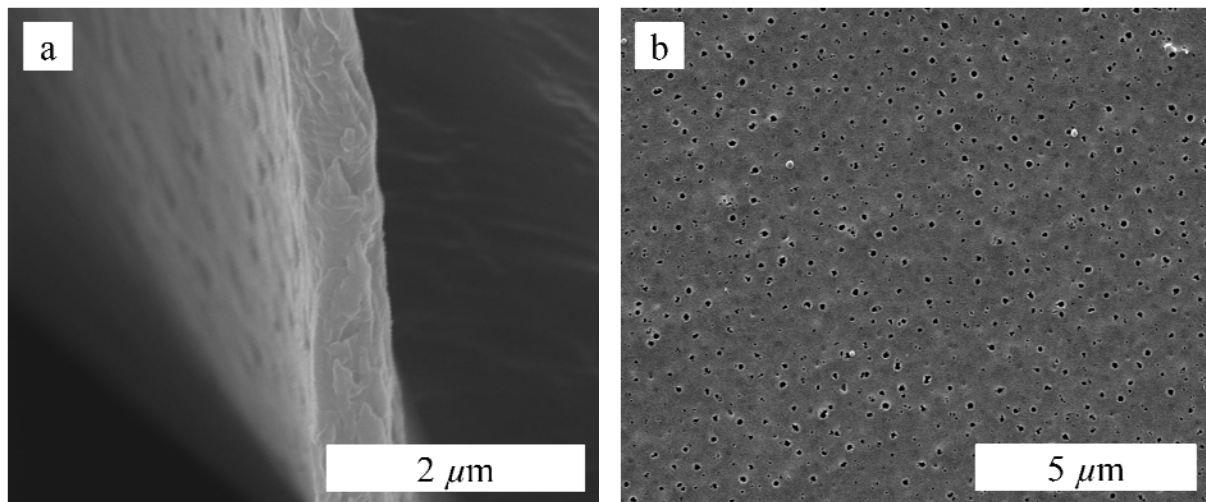


Abbildung 4-17: REM-Aufnahmen der durch Dip-Coating hergestellten PSU-Membran aus 0,20 g NaCl, 2,31 g PSU und 10 mL Dichlormethan bei einer Verweilzeit von 10 s: a) Querschnitt, b) Oberflächenaufnahme

Anhand der REM-Aufnahme aus Abbildung 4-17a ist zu erkennen, dass die Membran eine Dicke von ungefähr 500 nm hat. Die Differenz zu der unter gleichen Bedingungen hergestellten PDLA-Membran mit 2 µm Dicke ist mit der geringeren Viskosität der Natriumchlorid-PSU-Dispersion zu erklären. Durch die geringere Viskosität ist beim Herausziehen des Silicium-Wafers aus der Dispersion mehr Flüssigkeit abgeflossen, sodass ein dünnerer Film zurückblieb. Die zu beobachtende geringere Porenbedeckung von ca. 4 % in Abbildung 4-17b ist eine direkte Folge der Reduzierung des Porogens. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass anders als bei den PDLA-Membranen die Membranstruktur der PSU-Membranen durch die Behandlung mit 65 °C warmen Wasser nicht kollabiert. Dies ist auf die wesentlich höhere Glasübergangstemperatur des PSU zurückzuführen. Allerdings ist in Abbildung 4-17a eine wesentlich geringere Porosität zu erkennen. Dies ist eine Folge der geringeren Menge an eingesetztem Porogen sowie der wesentlich höheren Menge an Polymer. Die Porosität der PSU-Membranen wurden nach Gl. 4-1 berechnet. Sie beträgt für das System mit

einem Anteil von 0,20 g NaCl und 2,31 g PSU in 10 mL Dichlormethan 4 %. Damit ist die Porosität um ein Faktor von etwa fünf kleiner als bei den PDLA-Membranen.

Um dickere PSU-Membranen herzustellen, sollte nach den bisher gemachten Erkenntnissen eine Verlängerung der Verweilzeit zum Ziel führen. Daher wurde die Verweilzeit in der Partikel-PSU-Dispersion von 10 s auf 60 s verlängert. Abbildung 4-18 zeigt die daraus resultierende Membran.

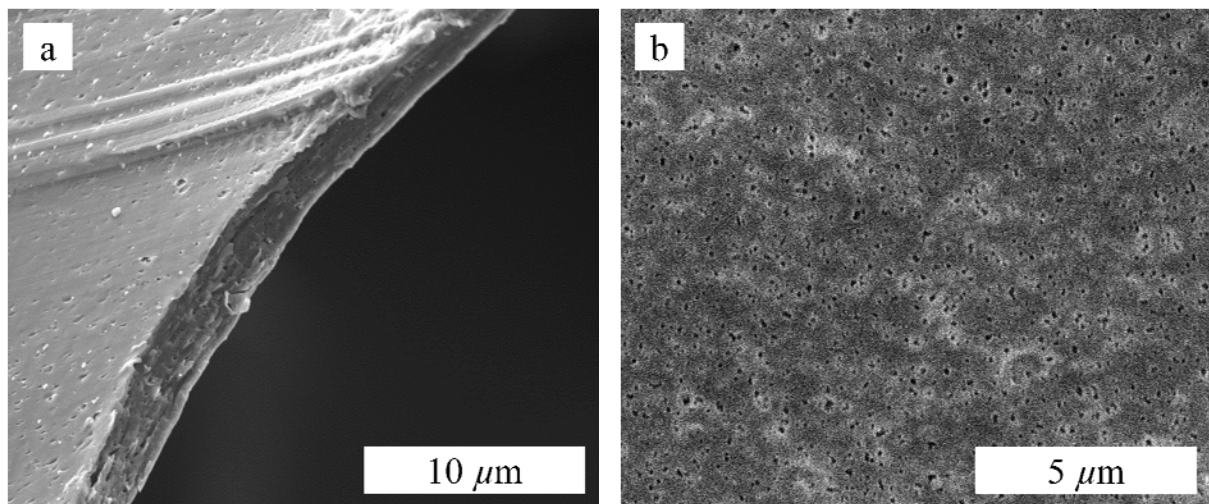


Abbildung 4-18: REM-Aufnahmen der durch Dip-Coating hergestellten PSU-Membran aus 0,20 g NaCl, 2,31 g PSU und 10 mL Dichlormethan und einer Verweilzeit von 60 s: a) Querschnitt, b) Oberflächenaufnahme

Die REM-Aufnahme aus Abbildung 4-18a zeigt im Vergleich zu Abbildung 4-17a eine ca. viermal dickere Membran bei gleichbleibender Porenbedeckung. Die ca. 2 µm dicke Membran bestätigt die Annahme, dass die Dicke der Membran wesentlich von der Verweilzeit in der Natriumchlorid-PSU-Dispersion abhängt. Analog zu den PDLA-Membranen wurden vor und nach dem Herauswaschen der Template Röntgenpulverdiffraktogramme von den PSU-Membranen aufgenommen (Abbildung 4-19).

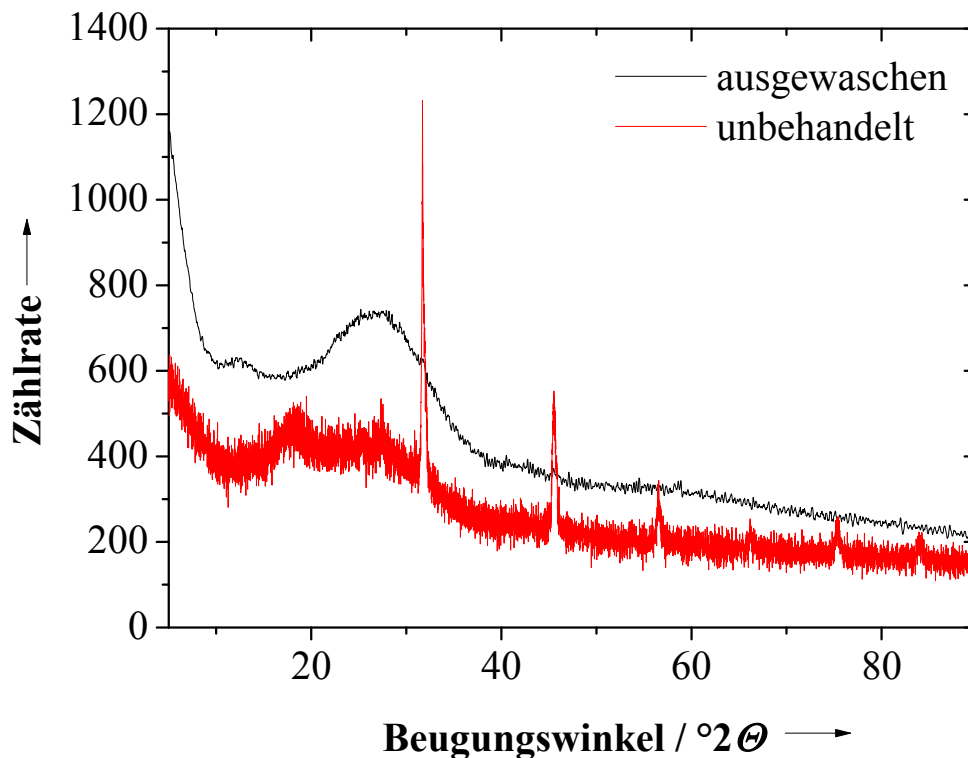


Abbildung 4-19: Röntgenpulverdiffraktogramme der PSU-Membran vor und nach dem Herauswaschen der Template

Das Diffraktogramm der PSU-Membran nach dem Herauslösen der Template zeigt keine Reflexe von Natriumchlorid. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sämtliches Natriumchlorid durch den Waschvorgang entfernt wurde.

#### 4.5 Diffusionsexperimente

Für die Durchführung der Diffusionsexperimente wurde ein besonderer Aufbau verwendet (Abbildung 4-20). Dieser besteht aus zwei kühlbaren doppelwandigen Glasgefäßen (1 und 2), die jeweils über einen Ausgang am unteren Rand verfügen. An den Ausgängen sind Schraubverschlüsse mit außenliegenden O-Ringen (Innendurchmesser 1 cm) angebracht, die es ermöglichen, eine Membran zwischen zwei Glasgefäßen einzuspannen. Die

beiden Glasgefäße werden anschließend mit einer Klemme fest justiert, sodass ein Verrutschen der Membran verhindert wird.

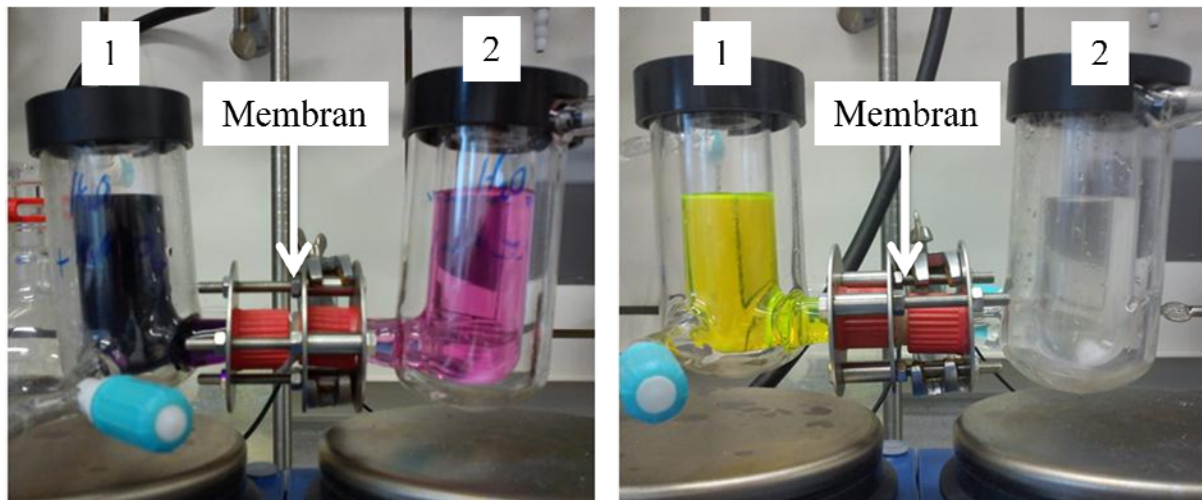


Abbildung 4-20: Aufbau für die Diffusionsexperimente an den PDLLA-Membranen. Links gefüllt mit einer wässrigen Lösung aus Kaliumpermanganat; rechts gefüllt mit einer wässrigen Lösung aus Uranin.

Es wurde in jedes Glasgefäß 50 mL destilliertes Wasser gegeben und darauf geachtet, dass die Höhe der Flüssigkeitssäulen in jedem Behälter gleich hoch ist. Nach dem Füllen wurde kontrolliert, ob die Luftblasen im Zulauf zur Membran an der Verjüngungsstelle entfernt wurden. Dies konnte durch vorsichtiges Kippen des Aufbaus erreicht werden. Danach wurde das Glasgefäß 1 mit der zu untersuchenden Substanz versetzt und in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Glasgefäß 2 genommen. Die Proben wurden photometrisch auf den Gehalt der diffundierenden Substanz hin untersucht. Für die Berechnung wurden die folgenden UV-Adsorptionsmaxima verwendet:  $\text{KMnO}_4$  525 nm; Uranin 488 nm; Rhodamin 6G 526 nm; FITC-BSA (*Fluorescein isothiocyanate labelled bovine serum albumin*) 459 nm. Abbildung 4-21 zeigt einen typischen Konzentrationsverlauf mit abnehmender Konzentration in Glasgefäß 1 (berechnet) und zunehmender Konzentration in Glasgefäß 2 (gemessen). Der Fit

durch die Messpunkte in Abbildung 4-21 zeigt das erwartete asymptotische Verhalten beim Erreichen des Gleichgewichtszustandes.

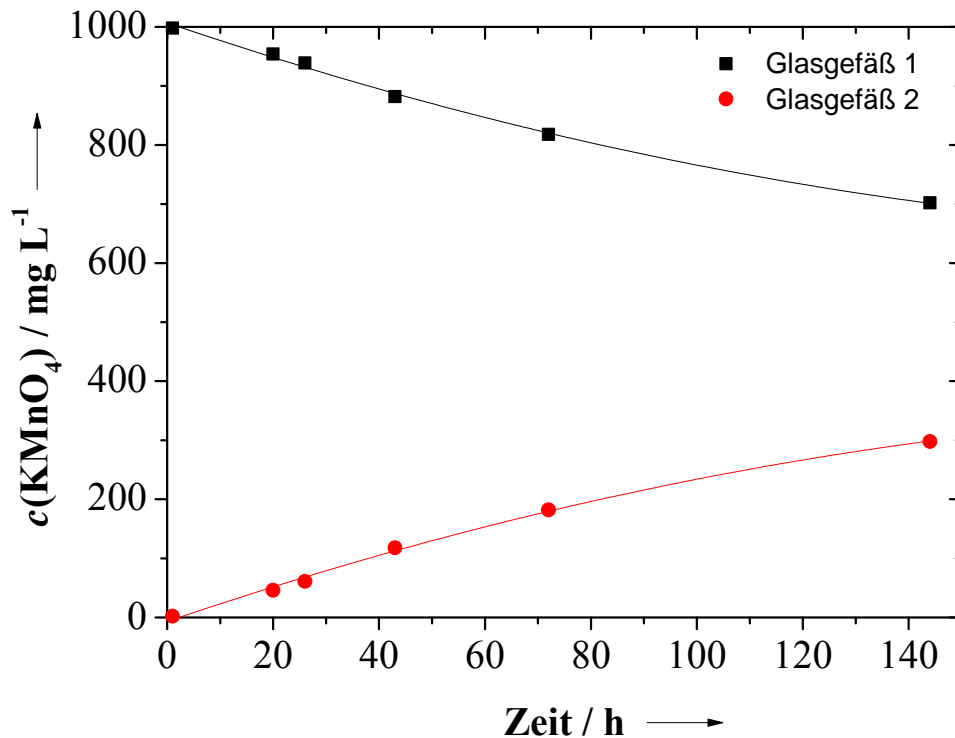


Abbildung 4-21: Konzentrationsverlauf bei der Diffusion von  $\text{KMnO}_4$  durch eine PDLLA-Membran.

Bevor die eigentliche Permeabilität der Membranen überprüft wurde, musste ausgeschlossen werden, dass die kompakten (nicht porösen) Polymere an sich durchlässig für die verwendeten Verbindungen sind. Dazu wurden nicht poröse PDLLA- und PSU-Folien hergestellt und auf die Durchlässigkeit von Kaliumpermanganat, Rhodamin 6G, Uranin, FITC-BSA und 15 nm große Polyvinylpyrrolidon-stabilisierte Gold-Nanopartikel (PVP-Au-NP),<sup>[175]</sup> hin überprüft. Da kein Stofftransport zu erkennen war, wurden quantitative Diffusionsexperimente mit den hergestellten porösen PDLLA- und PSU-Membranen durchgeführt.



#### 4.5.1 Diffusionsexperimente an PDLLA-Membranen

Bei den ersten Versuchen wurden die durch Dip- und Spin-Coating hergestellten PDLLA-Membranen verwendet. Dabei kamen Membranen mit einer Dicke von 550 nm (Spin-Coating) und 10 % Porenbedeckung und Membranen mit 2000 nm Dicke (Dip-Coating) und 13 % Porenbedeckung zum Einsatz. Tabelle 4-3 zeigt die Ergebnisse der Diffusionsexperimente.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der Diffusionsexperimente in Abhängigkeit der diffundierenden Stoffe an verschiedenen dicken PDLLA-Membranen mit unterschiedlichen Porenbedeckungen: a) Dicke 550 nm, 10 %; b) Dicke 2000 nm, 13 %

Nr.	Diffundierender Stoff	$c_0 / \text{g L}^{-1}$	Permeabilität	
			a)	b)
1	KMnO <sub>4</sub>	1,00	ja	ja
2	PVP-Au-NP	0,69	nein	nein
3	Uranin	1,00	nein	nein
4	Rhodamin 6G	1,00	nein	nein
5	FITC-BSA	0,10	nein	nein

Anhand der Tabelle 4-3 wird die Selektivität der PDLLA-Membranen deutlich. Die getesteten PDLLA-Membranen sind nur für KMnO<sub>4</sub> durchlässig und halten alle anderen verwendeten Stoffe zurück. Dabei ist die Selektivität unabhängig von der Dicke der Membran.

Ein Grund könnte der hydrophobe Charakter des verwendeten Polymers sein, dadurch wird das Eindringen des Wassers in die Membran eingeschränkt. Technisch wird dieses Problem bei hydrophoben Membranen über das Anlegen einer transmembranen Druckdifferenz von zwei oder mehr bar behoben.<sup>[34]</sup> Tests an den hergestellten Membranen zeigen jedoch eine sehr geringe Stabilität der

Membranen gegenüber einer Druckbelastung. Dies ist auch der Grund für die hier verwendeten drucklosen Diffusionsexperimente. Da allerdings  $\text{KMnO}_4$  in wässriger Lösung durch die Membran diffundiert, kann der hydrophobe Charakter der Membran als Grund ausgeschlossen werden.

Die Größe der verwendeten Verbindungen liegt mit Ausnahme des FITC-BSA ( $\sim 8$  nm) und den PVP-Au-NP ( $\sim 15$  nm), bei ca. einem Nanometer. Damit kann eine diffusionsgesteuerte Trennung der Verbindungen nach dem Größenausschlussprinzip ausgeschlossen werden. Eine Aussage über die Trennschärfe und Trenngrenze lässt sich aufgrund der geringen unterschiedlichen molekularen Abmessungen der eingesetzten Stoffe nicht machen. Das Verhältnis der Molekülgröße zur Porengröße der Membranen ist ca. 1:80 (FITC-BSA ca. 1:10, PVP-Au-NP ca. 1:5). Somit muss es andere Gründe für die Selektivität geben. Ein Grund könnte das Kollabieren der Membranen sein. Dies führt zur Porenverkleinerung bzw. zum Zusammenbruch der Interkonnektivität, so dass nur das sehr kleine  $\text{KMnO}_4$  (Größe  $\sim 0,6$  nm) hindurch diffundiert. Hinzu kommen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften der Verbindungen, die die Diffusion verhindern könnten, wobei letzteres aufgrund der ähnlichen molekularen Abmessungen der kleineren Verbindungen am wahrscheinlichsten ist.

Da nur  $\text{KMnO}_4$  durch die Membranen diffundiert, stellt sich auch die Frage, ob die Poren der Membranen durch die anderen Verbindungen irreversibel verstopft werden. Die Adsorption von Molekülen, insbesondere Biomolekülen, auf hydrophoben Membranen ist bekannt und wird als *Fouling* bezeichnet.<sup>[176, 177]</sup> Durch diesen Prozess kommt es in der Regel zum starken Abfall des Stoffflusses.<sup>[32]</sup> Um der Frage nach der irreversiblen Verstopfung nachzugehen, wurden den Lösungen Nr. 2 bis 5 aus Tabelle 4-3 im Glasgefäß 1 nach drei Tagen  $\text{KMnO}_4$  zugegeben. Nach der Zugabe konnte in allen Fällen

nach wenigen Stunden eine Färbung in Glasgefäß 2 beobachtet werden. Die Farbänderung bestätigt, dass die Poren noch intakt waren und von größeren Molekülen nicht verstopft wurden. Durch die intensive  $\text{KMnO}_4$ -Färbung im Glasgefäß 2 konnte visuell nicht bestimmt werden, ob eventuell Moleküle mit dem  $\text{KMnO}_4$  durch die Membran „geschleppt“ wurden. Photometrische Messungen von Proben aus dem Glasgefäß 2 gaben allerdings nur Hinweise auf  $\text{KMnO}_4$ .

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Porenbedeckung auf den Diffusionsfluss hat, wurden Experimente an  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicken PDLLA-Membranen mit Porenbedeckungen von 4 % und 13 % durchgeführt. Als diffundierender Stoff wurde  $\text{KMnO}_4$  eingesetzt. Während des Versuches wurden in bestimmten Zeitabständen Proben aus dem Glasgefäß 2 entnommen und im UV/Vis-Spektrometer auf den Gehalt an  $\text{KMnO}_4$  hin untersucht. Abbildung 4-22 zeigt die Ergebnisse der durch die UV/Vis-Auswertung bestimmten Konzentrationen an  $\text{KMnO}_4$  bei der Verwendung von PDLLA-Membranen mit unterschiedlicher Porenbedeckung.

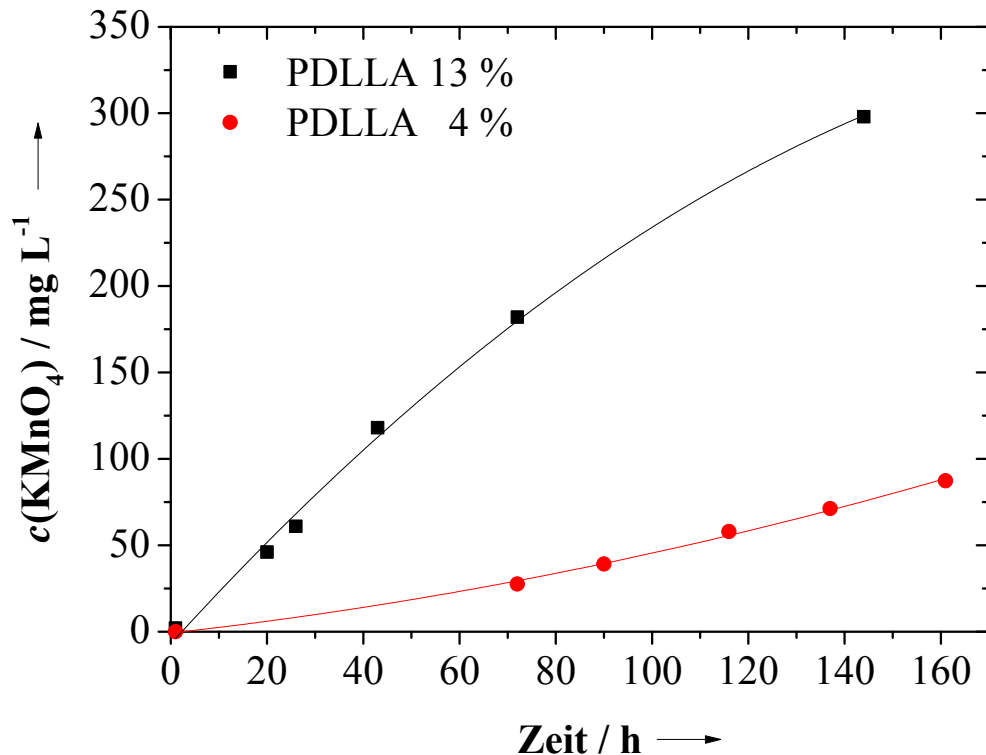


Abbildung 4-22: Durch UV/Vis-Spektroskopie bestimmte Konzentration an  $\text{KMnO}_4$  in Glasgefäß 2 in Abhängigkeit von der Zeit beim Einsatz von  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicken PDLA-Membranen mit einer Porenbedeckung von 4 % und 13 %.

Die Abbildung 4-22 zeigt deutlich die Abhängigkeit des Flusses von der Porenbedeckung. Bei Verwendung der Membran mit 13 % Porenbedeckung ist die gemessene Konzentration an  $\text{KMnO}_4$  nach 150 Stunden Diffusionszeit im Vergleich zu der Membran mit 4 % Porenbedeckung ca. dreimal so hoch. Anhand der Konzentrationsunterschiede in den Glasgefäßen kann für jeden Messpunkt über das 1. Fick'sche Gesetz<sup>[178]</sup> (Gl. 6-1) der Diffusionskoeffizient (Gl. 6-2) berechnet werden.

$$J = \frac{dn}{dt} = -q \cdot D \frac{dc}{dx} \quad \text{Gl. 6-1}$$

$J$  = Fluss,  $q$  = Fläche (0,785 cm<sup>2</sup>),  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $c$  = Konzentration,  $x$  = Dicke der Membran

mit

$$D = -\frac{dn}{dt} / \left( q \frac{dc}{dx} \right) \quad \text{Gl. 6-2}$$

$n$  = Stoffmenge,  $t$  = Zeit,

Daraus ergeben sich die folgenden aus Tabelle 6-3 gemittelten Werte für unser System:

Membran mit 4 % Porenbedeckung  $D = 2,26 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Membran mit 13 % Porenbedeckung  $D = 8,72 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Der Diffusionskoeffizient eines freien Kaliumpermanganat-Ions in Wasser kann durch die Stokes-Einstein-Beziehung<sup>[179]</sup> berechnet werden und hat einen Wert von  $3,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Der Vergleich dieses Wertes mit den hier experimentell ermittelten Werten zeigt, dass die Diffusion durch die 2 µm dicke PDLA-Membran um ca. ein 1000-faches langsamer ist. Die annähernd konstanten Werte für  $D$  (Abschnitt 6.9, Tabelle 6-3) zeigen, dass die Membran trotz der Verwendung des starken Oxidationsmittels Kaliumpermanganat nicht beschädigt wurde. Gleichzeitig kann eine Hydrolyse durch das Medium Wasser ausgeschlossen werden, welches bei längerem Kontakt das Polylactid zu Milchsäure zersetzt. Daher wurden die PDLA-Membranen zur Überprüfung der Unversehrtheit vor und nach den Diffusionsexperimenten rasterelektronenmikroskopisch untersucht und für unverändert befunden (Abbildung 4-23).

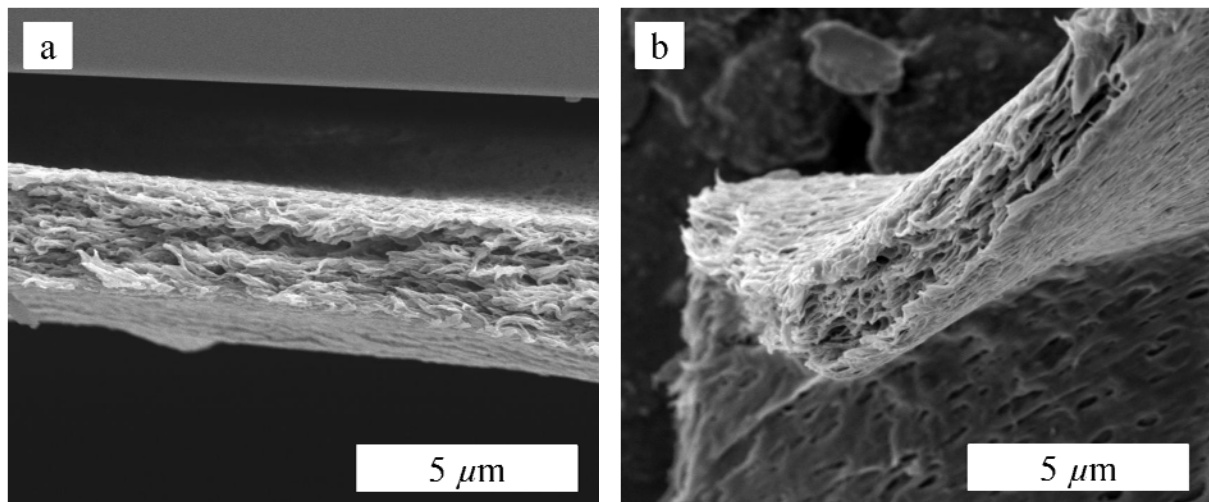


Abbildung 4-23: REM-Aufnahmen der PDLLA-Membranen a) vor und b) nach den Diffusionsexperimenten mit  $\text{KMnO}_4$  (160 h)

#### 4.5.2 Diffusionsexperimente an PSU-Membranen

Für die Diffusionsexperimente wurden die in Abbildung 4-17 gezeigten PSU-Membranen unter den gleichen Bedingungen wie im vorherigen Abschnitt verwendet. Die diffundierenden Stoffe, deren eingesetzte Konzentrationen und die Permeabilitätsergebnisse in Form des Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 4-4 wiedergegeben. Für die Bestimmung der Konzentration der diffundierenden Stoffe wurden Proben aus dem Glasgefäß 2 entnommen und mittels UV/VIS-Spektroskopie vermessen. Die angegebenen Diffusionskoeffizienten sind die aus Tabelle 6-4 und Tabelle 6-5 (Abschnitt 6.9) gemittelten Werte.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der Diffusionsexperimente an 500 nm dicken PSU-Membranen mit einer Porenbedeckung von 4 %

Diffundierender Stoff	c / g L <sup>-1</sup>	Diffusionskoeffizient / m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
KMnO <sub>4</sub>	1,00	5,13·10 <sup>-14</sup>
KMnO <sub>4</sub> *	1,00	4,15·10 <sup>-14</sup>
Uranin	1,00	3,26·10 <sup>-14</sup>
Rhodamin 6G	1,00	3,95·10 <sup>-14</sup>
FITC-BSA	0,10	kein messbarer Fluss

\*Dicke der Membran 2 μm

Die Auswertungen der Diffusionsexperimente an den PSU-Membranen zeigen im Vergleich zu den PDLLA-Membranen eine geringere Selektivität der eingesetzten Stoffe. Die PSU-Membranen sind permeabel für kleine Moleküle, jedoch nicht für das größere Biomolekül FITC-BSA. Der Vergleich der Diffusionskoeffizienten zeigt, dass die größeren Moleküle langsamer durch die Membran diffundieren als das kleinere KMnO<sub>4</sub>. Des Weiteren ist an den Versuchen mit unterschiedlich dicken PSU-Membranen und KMnO<sub>4</sub> eine Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Membrandicke zu erkennen. Der Grund für die unterschiedliche Selektivität zwischen den PDLLA- und PSU-Membranen könnte am Kollabieren der PDLLA-Membranen oder an unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der verwendeten Verbindungen zu den Polymeren liegen.

Wie im Falle der Experimente mit den PDLLA-Membranen lässt sich aufgrund der geringen unterschiedlichen molekularen Abmessungen der eingesetzten Stoffe auch hier keine Aussage über die Trennschärfe und Trenngrenze machen.

Um die PSU- und PDLLA-Membranen miteinander vergleichen zu können, wurden 2  $\mu\text{m}$  dicke Membranen mit einer Porenbedeckung von 4 % eingesetzt. Als diffundierendes Molekül kommt nur  $\text{KMnO}_4$  in Betracht, da die PDLLA-Membranen nur für diesen Stoff permeable sind. Abbildung 4-24 zeigt die Ergebnisse der Diffusionsexperimente.

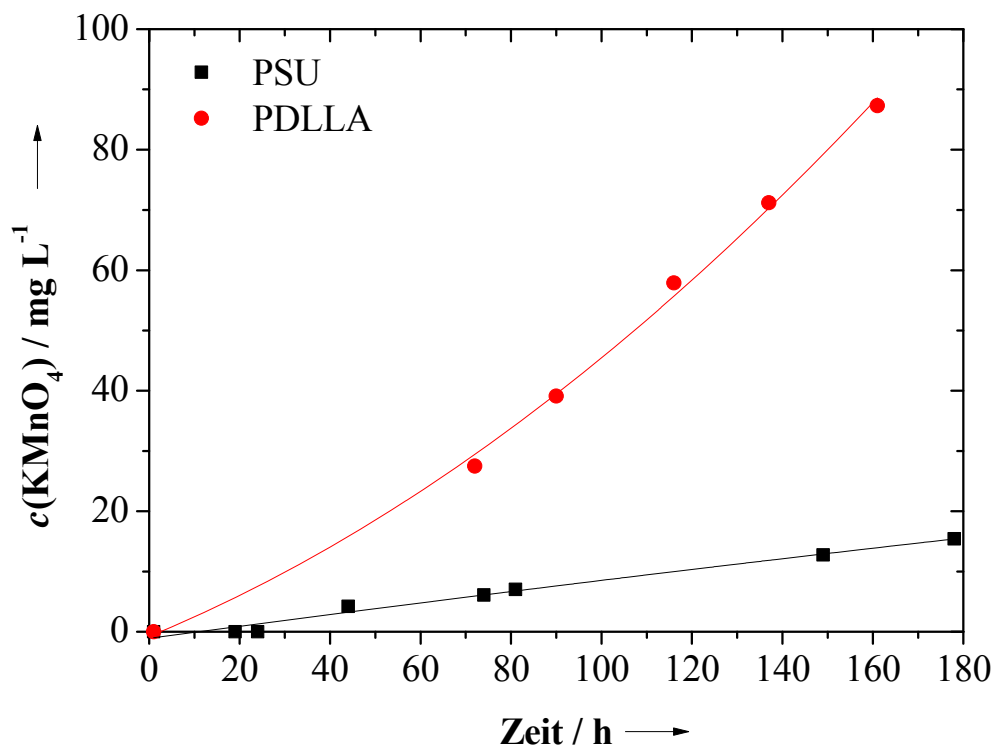


Abbildung 4-24: Durch UV/Vis-Spektroskopie im Glasgefäß 2 bestimmte Konzentration an  $\text{KMnO}_4$  in Abhängigkeit von der Zeit beim Einsatz von 2  $\mu\text{m}$  dicken PSU- und PDLLA-Membranen mit einer Porenbedeckung von 4 %.

Der Vergleich der Kurven zeigt, dass die Anzahl der diffundierenden  $\text{KMnO}_4$  Moleküle stark abhängig von den eingesetzten Polymermembranen ist. Dabei wird bei der Verwendung der PSU-Membranen ein deutlicher geringerer Fluss als bei den PDLLA-Membranen beobachtet. Eine quantitative Aussage ist



anhand der Diffusionskoeffizienten möglich. Diese lassen sich über Gl. 6-2 berechnen.

PDLLA-Membran mit 4 % Porenbedeckung       $D = 2,26 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

PSU-Membran mit 4 % Porenbedeckung       $D = 4,15 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Die Werte der gemittelten Diffusionskoeffizienten (Abschnitt 6.9, Tabelle 6-3 und Tabelle 6-4) bestätigen den unterschiedlichen Stofftransport durch die verschiedenen Polymermembranen. Dabei ist der Fluss durch die PDLLA-Membran um ca. das fünffache größer als durch die PSU-Membranen. Die Ursache der unterschiedlichen Stoffflüsse kann außer der Abhängigkeit vom Polymer noch einen weiteren Grund haben. Zwar sind die Porenbedeckung und die Dicke der verwendeten Membranen annähernd gleich, jedoch hat die PDLLA-Membran eine 5,5-fach größere theoretische Porosität. Durch die höhere Porosität wäre es dem  $\text{KMnO}_4$  möglich, leichter durch die Membran zu diffundieren. Die Verhältnisse von Porosität und Diffusionskoeffizienten stimmen gut überein, so dass ein Einfluss des Polymers auf den Stofffluss sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden kann.

Anhand der Diffusionsexperimente mit  $\text{KMnO}_4$  wird deutlich, dass bei den hier verwendeten Membranen mehrere Faktoren Einfluss auf den Stofffluss haben. Welche entscheidend für die unterschiedlichen Ergebnisse sind, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Experimentell bestätigt sind allerdings der Einfluss der Porenbedeckung und der Dicke der Membran auf den Fluss.

## **4.6 Zusammenfassung**

Der hier beschrittene Weg, die Herstellung poröser Polymermembranen unter Zuhilfenahme von wasserlöslichen nanoskaligen Porogenen, war bis jetzt unbekannt. Daher galt es die prinzipielle Durchführbarkeit der Herstellung zu

überprüfen und ggf. die Eigenschaften zu bestimmen. So sollte der proof of principle (Machbarkeitsnachweis) erbracht werden, dass die dargestellten Metallhalogenide als Porogene zum Aufbau poröser Membranen grundsätzlich geeignet sind.

In diesem Kapitel wurden verschiedene Möglichkeiten gezeigt, dünne poröse Polymermembranen durch Anwendung grundlegend unterschiedlicher Beschichtungsmethoden herzustellen. Dabei konnte die Dicke der Membranen durch Variation von Parametern wie Zeit, Viskosität und Geschwindigkeit des Substrates bei der Beschichtung zwischen  $0,3\ \mu\text{m}$  und  $10\ \mu\text{m}$  eingestellt werden. Durch die Zugabe von unterschiedlichen Konzentrationen an Porogen wurden Porenbedeckungen von 1 % bis 14 % erreicht.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden erste Versuche zu den Trenneigenschaften der Membranen durchgeführt. Dabei kamen Moleküle von unterschiedlicher Größe zum Einsatz. Während der Diffusionsexperimente konnten deutliche Unterschiede in der Selektivität und dem Stofffluss zwischen den eingesetzten PDLLA- und PSU-Membranen gezeigt werden.

Es ist durch den Einsatz der PDLLA-Membranen gelungen,  $\text{KMnO}_4$  von größeren Verbindungen und von Biomolekülen zu trennen. Dabei ist die Selektivität unabhängig von der Dicke der Membranen. Experimente zum Stofffluss zeigten eine Abhängigkeit von der Porenbedeckung und der Dicke der Membran. Durch die Verwendung der PSU-Membranen wurden selektive Trennungen der Biomoleküle von kleineren Molekülen erreicht. Vergleiche der Diffusionsexperimente mit  $\text{KMnO}_4$  unter Verwendung von PDLLA- und PSU-Membranen mit gleicher Porenbedeckung und Dicke führten zu unterschiedlichen Stoffflüssen. Gründe könnten unterschiedliche Absorptions-

eigenschaften der Moleküle an den verschiedenen Polymermembranen, sowie die unterschiedliche Porosität sein.

Um die hier hergestellten Membranen mit den aktuell verwendeten technischen Membranen vergleichen zu können, sind noch weitere Untersuchungen nötig. Dazu zählt vor allem, einen Weg zu finden, druckstabile Membranen herzustellen. Nur so ist es möglich, die experimentellen Daten mit den in der Literatur meist unter Druck bestimmten Flüssen zu vergleichen.

## **5 Zusammenfassung und Ausblick**

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, submikrometergroße und nanoskalige Alkalimetallhalogenide für verschiedene Anwendungen zu synthetisieren.

Beginnend bei der Synthese von submikrometergroßem Caesiumfluorid, über nanoskopisches Caesiumchlorid bis hin zu nanoskopischem Natriumchlorid, konnte gezeigt werden, welche Auswirkungen die Reaktionsparameter wie Lösungsmittel, Edukte und Reaktionszeiten auf Größe, Größenverteilung, Morphologie und Reinheit der Partikel haben.

Eine besondere Herausforderung stellte dabei die Synthese von nanoskaligem Caesiumfluorid dar, welches in der Fachliteratur praktisch nicht bekannt ist. Hier wurde auf eine bekannte C-C-Kopplungsreaktion zurückgegriffen, bei der in der Regel die Salzeliminierung ein Nebenprodukt ist. Über diese Reaktion war es allerdings nur möglich, submikrometergroße Kristalle zu synthetisieren, deren Aktivität bei der Methylierung von Phenol mit Iodmethan getestet wurde. Dabei zeigte sich im Gegensatz zur Literatur eine geringere Aktivität, was mit der Verunreinigung der Partikel durch anhaftendes unlösliches organisches Material zusammenhängt.

Weiter wurde versucht, durch Einsatz der homologen Chlorverbindung, nanoskaliges Caesiumchlorid zu synthetisieren. Dabei konnten die bei der Synthese von Caesiumfluorid gemachten Erkenntnisse erfolgreich umgesetzt werden und es ist gelungen, homogene nanoskalige Caesiumchloridpartikel mit unterschiedlichen Größen zu synthetisieren. Dabei gelang es über eine gezielte Reaktionsführung den Anteil des organischen Materials auf unter 0,1 % zu reduzieren.

Die Synthese von nanoskaligem Natriumchlorid wurde von ANNEN vorgestellt. Diese Partikel konnten aber zur Bestimmung der Lösungsenthalpie nicht

verwendet werden, da sie zu stark verunreinigt waren. Um die Partikel für die kalorimetrischen Zwecke einsetzen zu können, musste ein Weg gefunden werden, diese von dem organischen Material zu befreien. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, über verschiedene Syntheserouten geeignete Partikel zu synthetisieren. Dabei war es möglich, durch die Einstellung der experimentell bestimmten Reaktionsparameter erstmals sehr genau definierte Partikel, die für die kalorimetrischen Messungen geeignet sind, zu synthetisieren. Als Referenz, musste eine Reihe von Partikeln mit verschiedenen Durchmessern hergestellt werden. Dies wurde erneut durch die Wahl der Reaktionsparameter realisiert.

Die in dieser Arbeit synthetisierten nicht mit organischem Material behafteten Natriumchloridpartikel wurden für die kalorimetrische Bestimmung der Lösungsenthalpie verwendet. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen zeigten, dass sich im nanoskaligen Bereich die thermodynamischen Eigenschaften im Vergleich zum Bulk-Material signifikant ändern. Als Vergleichsprobe zu den synthetisierten nanoskaligen Partikeln wurden submikrometer- und mikrometergroße Referenzproben vermessen.

Mit unterschiedlichen Methoden konnten dünne poröse Polymermembranen aus den Polymeren Poly-*DL*-Lactid und Polysulfon mit einer Dicke von wenigen hundert Nanometern bis hin zu mehreren Mikrometern, hergestellt werden. Dabei kamen die in dieser Arbeit synthetisierten nanoskaligen Natriumchloridpartikel mit 100 nm Durchmesser als wasserlösliches Porogen zum Einsatz. Durch unterschiedliche Polymer-Partikel-Konzentrationen konnten Porenbedeckungen von 3 % bis 14 % reproduzierbar eingestellt werden, wobei der Porendurchmesser dem des eingesetzten Porogens entsprach. Dabei hat sich gezeigt, dass die Herstellung durch Spin-Coating am besten dafür geeignet war, dünne Membranen herzustellen.

Die Diffusionsexperimente wurden mit den durch Spin- und Dip-Coating hergestellten 500 nm und 2  $\mu$ m dicken Membranen durchgeführt. Hier zeigte sich eine gute Stofftrennung durch die Poly-*DL*-Lactid-Membranen, mit denen es möglich war, sehr kleine Moleküle von größeren zu trennen. Dabei konnte eine Abhängigkeit des Stofftransports von der prozentualen Porenbedeckung und der Membrandicke ermittelt werden. Im Gegensatz dazu zeigten die Untersuchungen an den Polysulfon-Membranen eine gute Durchlässigkeit kleiner Moleküle, wobei eine Trennung von großen Molekülen wie BSA möglich war.

## **6 Beschreibung der Experimente**

### **6.1 Allgemeine Arbeitstechnik**

Falls nicht anders erwähnt, wurden alle Synthesen in Sauerstoff und wasserfreier ( $< 0.1$  ppm) Argonatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde entweder in einer Glove-Box (Model Unilab der Firma MBraun GmbH) oder unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken<sup>[180]</sup> an einer Hochvakuumline unter Argon-Inertgas-Atmosphäre gearbeitet.

### **6.2 Verwendete Geräte**

#### **TG-DTA**

Die TG-DTA-Messungen wurden mit dem Gerät STA 409 PC/PG der Firma Netzsch durchgeführt. Die Probenmengen betrugen 15 mg bis 30 mg. Als Probenhalter wurden offene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel verwendet. Die Messungen wurden unter dynamischer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Die Durchflussrate des Gases betrug  $50 \text{ mL min}^{-1}$  die Heizrate  $5 \text{ K min}^{-1}$ .

#### **NMR**

Die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker DPX 300 Spektrometer aufgenommen. Die daraus resultierenden Daten wurden mit Topspin v 2.0 bearbeitet und ausgewertet.

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (parts per million) und die Kopplungskonstanten ( $J$ ) in Hertz (Hz) angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden indirekt auf die Verschiebung des Lösungsmittels referenziert:<sup>[181]</sup> THF- $d_8$  ( $^1\text{H}$ : 1,73; 3,58),  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ : 7,26),  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $^1\text{H}$ : 1,94),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $^1\text{H}$ : 4,79)

Die Angaben zu den Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal.

### **REM**

Die gezeigten REM-Bilder wurden mit dem Gerät FEI Quanta FEG 400 angefertigt. Die Proben wurden vorher mit einer Gold-Palladium-Legierung bedampft.

### **EDX**

Die EDX-Messungen wurden mit einem EDAX EDS-Analysensystem des Typs Genesis 4000 durchgeführt.

### **XRD**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Diffraktometer verwendet: Ein Siemens D 500 Diffraktometer mit einer Bragg-Brentano-Optik und einem Szintillationsdetektor gemessen oder ein STOE Transmissions-Diffraktometer STADI P. Wobei die verwendete Cu K $\alpha$ -Strahlung eine Wellenlänge von 1,5406 Å hat.

### **DLS**

Die Größenverteilung wurde mit einem Malvern Zetasizer NanoZS (633 nm Laser) durch dynamische Lichtstreuung bestimmt.

### **UV/Vis**

Die UV/Vis-Analysen wurden mit einem Varian Cary WinUV-300-Bio Spektrophotometer in Quarzküvetten der Firma Hella mit 1 cm Absorptionsmenge aufgenommen.



**Kalorimeter**

Die kalorimetrischen Untersuchungen wurden an einem isoperibol Thermometric 2225 Precision Solution Calorimeter (Thermometric AB Sweden) durchgeführt. Das Kalorimeter ist an einem Thermal Activity Monitor thermostatic jacket (TAM 2227) gekoppelt, dessen Temperatur bei 298 K mit einer Stabilität von  $\pm 0.0002$  K bestimmt wurde. Die kalorimetrische Zelle bestand aus einem 100 mL Pyrex Glasgefäß (LKB 8700) mit einem innenliegenden  $30\text{ k}\Omega$  Thermistor zur Temperaturmessung und einem  $50\Omega$  Widerstand für die elektrische Kalibrierung. Die Computerunterstützte Auswertung erfolgte über das SolCal 1.2 Programm.

**Pneumatischer Zerstäuber**

Für die Oberflächenflächenbeschichtungen durch das Airbrush-Verfahren wurde eine Double Action Airbrush-Pistole (Model HP-410 mit 0,18 mm Düsendurchmesser) der Firma Conrad Electronic verwendet.

**Spin-Coater**

Spin-Coating: Zur Beschichtung der Oberflächen wurde ein Spin-Coater der Firma L.O.T.-Oriol, Modell SCI-50 verwendet.

**Dip-Coater**

Dip-Coating: Die Beschichtungen durch Dip-Coating erfolgten an einem Gerät der Firma KSV Instruments.

### 6.3 Benutzte Chemikalien

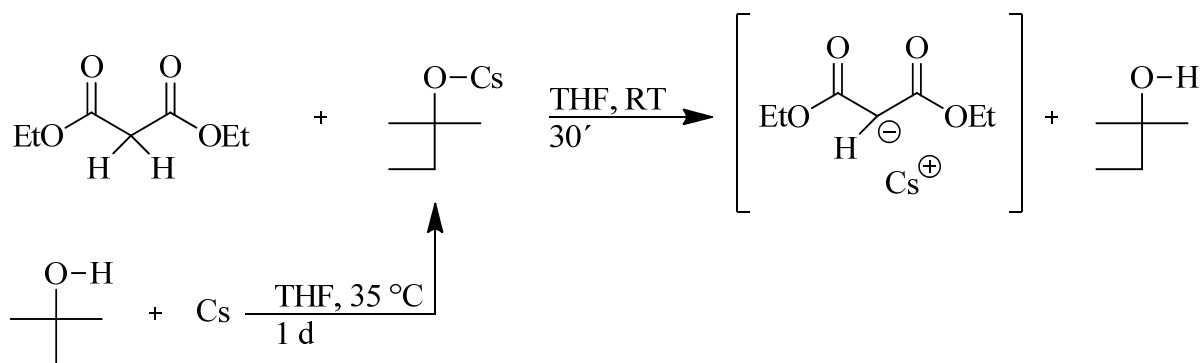
Die kommerziell erhältlichen Edukte wurden von Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka, oder Smart-Elements bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. 2-Methyl-2-butanol (Aldrich, 99 %) wurde über mit Iod aktiviertem Magnesium getrocknet und frisch destilliert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Argon getrocknet, destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Tabelle 6-1: Verwendete Lösungsmittel und deren Trocknung

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Vortrocknungsmittel</b>	<b>Trocknungsmittel</b>	<b>Indikator</b>
THF	KOH	Na/K-Legierung	Benzophenon
Toluol		Na/K-Legierung	Benzophenon
Hexan	CaCl <sub>2</sub>	Na/K-Legierung	Benzophenon
Ethanol		Na + dep	
Acetonitril	CaH <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	
Pyridin		P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	
CDCl <sub>3</sub>		Molekularsieb	
CD <sub>3</sub> CN		Molekularsieb	
THF- <i>d</i> <sub>8</sub>		Molekularsieb	

## 6.4 Synthese der Edukte

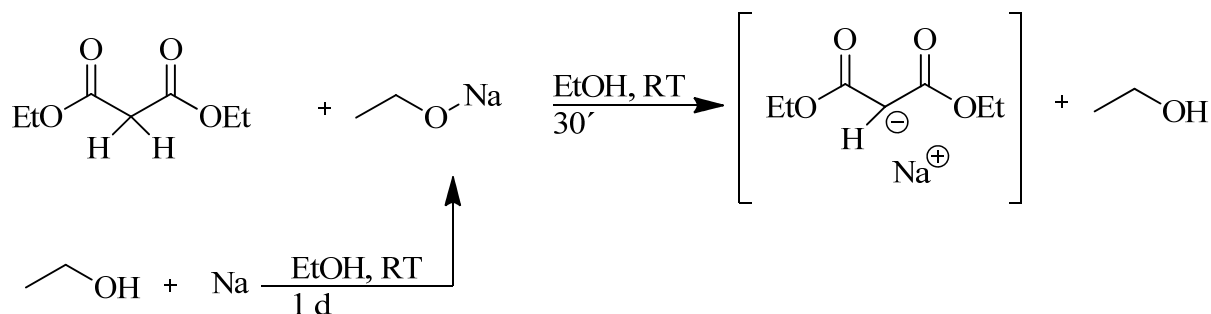
### 6.4.1 Caesiumdiethylmalonat



In einen 500 mL Stickstoffkolben wurde 5,00 g (33,7 mmol) Caesium aus einer abgeschmolzenen Glasampulle überführt und mit 250 mL trockenem THF überschichtet. Die Mischung wurde mit einem Glas-Magnetstab gerührt und auf 35 °C erhitzt, sodass das gesamte Caesium geschmolzen war. Anschließend wurde die Mischung mit 3,98 g (45,1 mmol) 2-Methyl-2-butanol (verdünnt in 50 mL trockenem THF) tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde solange weiter gerührt, bis das Caesium abreagiert und keine Gasentwicklung mehr zu sehen war. Die trübe Reaktionsmischung wurde zur Abtrennung der Hydrolyseprodukte über eine G4-Umkehrfritte filtriert und das klare farblose Filtrat mit 6,00 g (37,6 mmol) Malonsäurediethylester versetzt. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende leicht gelbliche Feststoff mit trockenem Hexan (dreimal 50 mL) gewaschen. Das weiße Produkt konnte nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet und isoliert werden. Ausbeute: 9,11 g (31,2 mmol, 83 %).

Elementaranalyse für  $\text{CsC}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$ : berechnet C 28,79; H 3,80; O 21,91; gefunden C 28,31; H 3,63; O 22,30.  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $[\text{THF-d}_8]$ ):  $\delta/\text{ppm} = 3,82$  (m, 5H,  $\text{CH}_2$ ); 1,08 (t,  $^3J_{(\text{H,H})} = 9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ .)

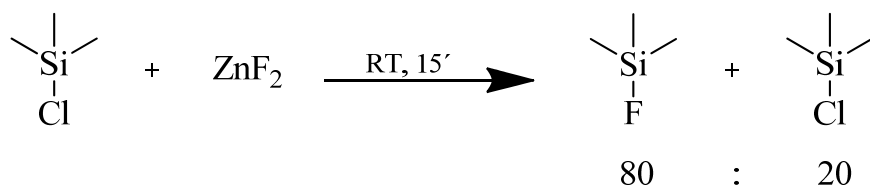
#### 6.4.2 Natriumdiethylmalonat



In einem 500 mL Stickstoffkolben wurden 250 mL trockenes Ethanol vorgelegt und unter Rühren portionsweise 10,0 g (435 mmol) Natrium in kleinen Stücken hinzugegeben. Die Mischung wurde solange gerührt, bis das gesamte Natrium abreagiert und keine Gasentwicklung mehr zu sehen war. Nach beendeter Reaktion wurde die klare Lösung mit 69,7 g (435 mmol) Diethylmalonsäureester versetzt und für 30 Minuten weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff mit Hexan gewaschen (dreimal 50 mL). Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur für vier Stunden im Vakuum konnte das Produkt als weißer Feststoff gewonnen werden. Ausbeute: 68,1 g (374 mmol, 86 %).

Elementaranalyse für  $\text{NaC}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$ : berechnet C 46,16; H 6,09; O 35,13; gefunden C 46,53; H 6,08;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{CD}_3\text{CN}]$ ):  $\delta/\text{ppm} = 3,86$  (q,  $^3J_{(\text{H,H})} = 6$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3,74 (s, 1H,  $\text{CH}$ ); 1,12 (t,  $^3J_{(\text{H,H})} = 6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### 6.4.3 Trimethylsilylfluorid



Es wurden 10,0 g (96,7 mmol) trockenes  $\text{ZnF}_2$  in einem 250 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter, Inertgasanschluss und Vigreux-Kolonne mit Kondensationsbrücke vorgelegt und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 5,00 g (46,0 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt. Während der Zugabe wurde das bei Raumtemperatur gasförmige Produkt über eine Vigreux-Kolonne geleitet und in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage einkondensiert. Auf diese Weise war es möglich, das Produkt als Gemisch aus TMSF/TMSCl (20:80) zu synthetisieren. Ausbeute<sub>(Trimethylsilylfluorid)</sub>: 2,80 g (30,4 mmol, 66 %)

Trimethylsilylfluorid:

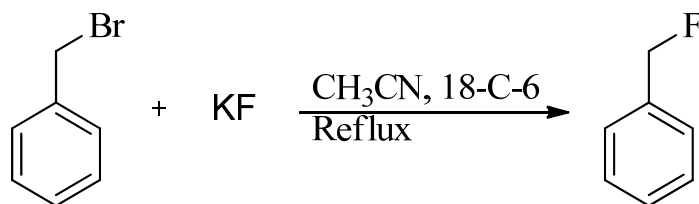
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, [THF- $d_8$ ]):  $\delta/\text{ppm} = 0,24$  (d,  $^3J_{(\text{H,H})} = 9$  Hz, 9H, TMS).

$^{19}\text{F}$ -NMR (300 MHz, [THF- $d_8$ ]):  $\delta/\text{ppm} = -157,60 - 157,83$  (m, 1F, Si-F).

Trimethylsilylchlorid:

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, [THF- $d_8$ ]):  $\delta/\text{ppm} = 0,4$  (s, 9H, TMS).

### 6.4.4 Benzylfluorid



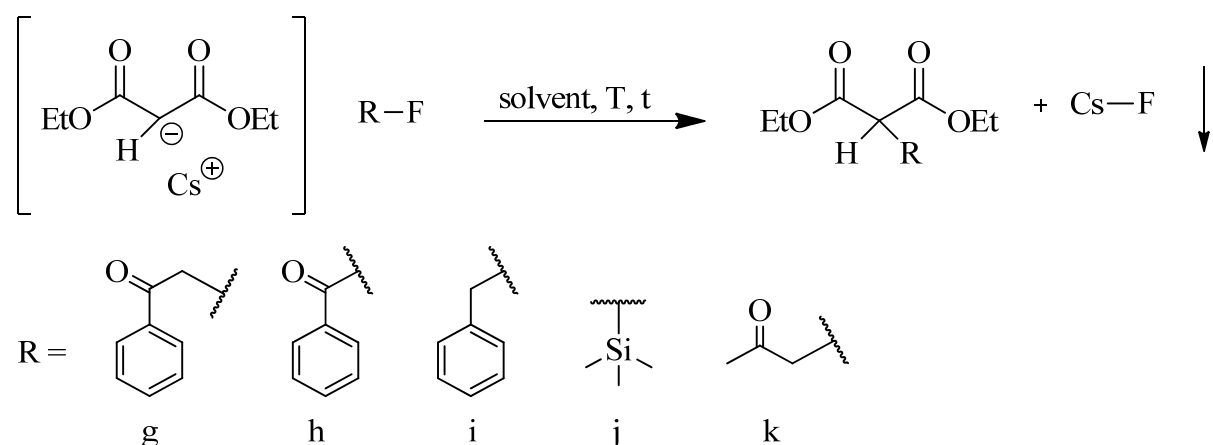
Eine Mischung aus 10,1 g (59,1 mmol) Benzylbromid, 5,80 g (99,8 mmol) sprühgetrocknetem Kaliumfluorid und 0,55 g (2,06 mmol) des Kronenethers 18-C-6 in 20 mL Acetonitril wurde für 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die Acetonitril-Phase abgetrennt und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit 3 mL Acetonitril extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fraktionierend unter vermindertem Druck bei 100 mbar destilliert. Der Vorlauf wurde verworfen und die Hauptfraktion mit dem Produkt isoliert. Das so gewonnene Produkt wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR analysiert. Ausbeute: 5,79 g (52,6 mmol, 89 %)

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $[\text{CD}_3\text{CN}]$ ):  $\delta/\text{ppm} = 7,20$  (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 5,06 (d,  $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 24$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{19}\text{F}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta/\text{ppm} = -202,55$  (t,  $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 51$  Hz, 1F,  $\text{CH}_2\text{-F}$ ).

## 6.5 Synthese der Alkalimetallhalogenide

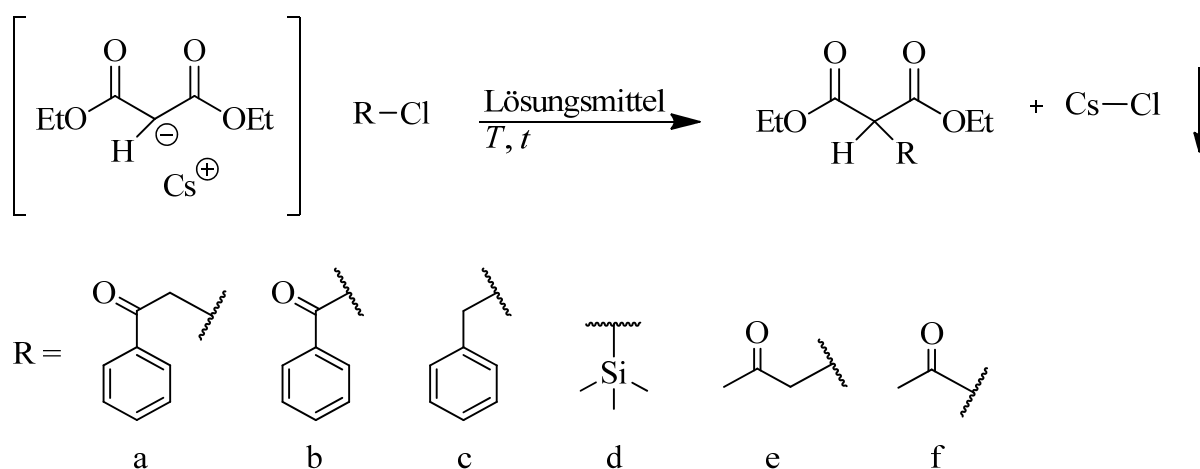
### 6.5.1 Caesiumfluorid



Zu einer Mischung aus 1,00 g (3,42 mmol) Caesiumdiethylmalonat in 100 mL Lösungsmittel (Toluol, Acetonitril, oder Pyridin) wurde ein Äquivalent der entsprechenden Fluoridverbindung zugegeben und das Reaktionsgemisch für

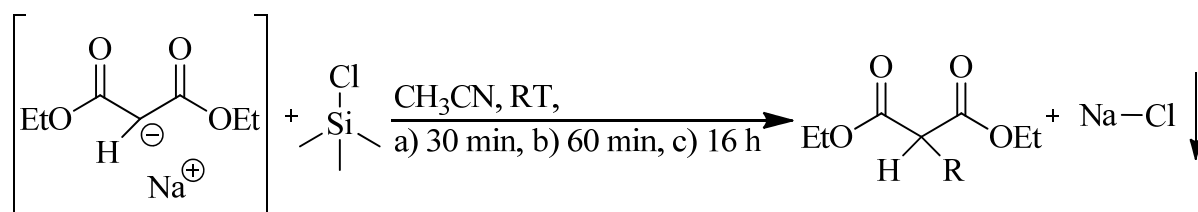
drei Tage bei Raumtemperatur oder 5 °C (TMSCl) gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der farbige Feststoff für 120 Minuten bei 2500 g abzentrifugiert und so oft mit dem entsprechenden Lösungsmittel gewaschen bis der Überstand farblos war. Der Feststoff wurde redispersiert und von der Dispersion einen Tropfen für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie auf einen Silicium-Wafer getropft. Die restliche Dispersion wurde nochmals zentrifugiert und im Vakuum für die Röntgenpulverdiffraktometrie und Elementaranalyse getrocknet. Das in der abdekantierten organischen Phase enthaltene Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum abgezogen. Die ölige Lösung wurde in 20 mL Diethylether aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde dreimal mit Reinstwasser gewaschen und die wässrige Phase verworfen. Die organische Phase wurde zuerst über Magnesiumsulfat getrocknet und dann vom Trocknungsmittel durch Filtration getrennt. Danach wurde das Diethylether am Rotationsverdampfer abgezogen und die zurückbleibende klare Flüssigkeit mittels  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

### 6.5.2 Caesiumchlorid



Bei Raumtemperatur und unter Schutzgas wurde in einem 1 L Stickstoffkolben 12,5 g (42,8 mmol) Caesiumdiethylmalonat vorgelegt und in ca. 500 mL Acetonitril (Pyridin) gelöst. Nach Zugabe von einem Äquivalent der entsprechenden Halogenverbindung a bis f wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Flüssigkeitsvolumen unter vermindertem Druck auf ca. 90 mL reduziert und der weiße Feststoff für 15 Minuten bei 2500 g abzentrifugiert. Der weiße Feststoff wurde so oft mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen, bis der Überstand farblos war. Von dem Feststoff wurde eine Spatelspitze abgenommen und redispergiert. Von der Dispersion wurde für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ein Tropfen auf einen Silicium-Wafer getropft und dieser im Exsikkator aufbewahrt. Der restliche weiße Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Das in der abdekantierten organischen Phase enthaltene Lösungsmittel wurde vollständig im Vakuum abgezogen. Die farbige ölige Lösung wurde in 20 mL Diethylether aufgenommen und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde dreimal mit Reinstwasser gewaschen und die wässrige Phase verworfen. Die organische Phase wurde zuerst über Magnesiumsulfat getrocknet und dann vom Feststoff durch Filtration getrennt. Danach wurde das Diethylether am Rotationsverdampfer abgezogen und die zurückbleibende klare Flüssigkeit mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Ausbeute: siehe Tabelle 3-5.

### 6.5.3 Natriumchlorid für die kalorimetrischen Messungen





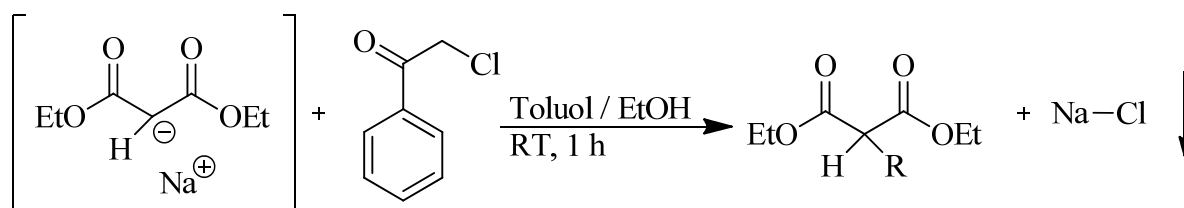
Bei Raumtemperatur und unter Schutzgas wurde in einem 250 mL Stickstoffkolben 3,00 g (16,5 mmol) Natriumdiethylmalonat vorgelegt und in ca. 100 mL Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 1,80 g (16,5 mmol) Trimethylsilylchlorid wurde das Reaktionsgemisch für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der weiße Feststoff für 15 Minuten bei 2500 g abzentrifugiert und der Überstand verworfen. Der weiße Feststoff wurde so oft mit Acetonitril gewaschen, bis der Überstand farblos war. Von dem Feststoff wurde eine Spatelspitze abgenommen und redispergiert. Von der Dispersion wurde für die rasterelektronischen Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie ein Tropfen auf einen Silicium-Wafer getropft. Der restliche weiße Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Elementaranalyse charakterisiert.

Ausbeute (NaCl\_a): 0,32 g (5,45 mmol, 33 %)

Ausbeute (NaCl\_b): 0,57 g (9,74 mmol, 59 %)

Ausbeute (NaCl\_c): 0,65 g (11,2 mmol, 68 %)

#### 6.5.4 Natriumchlorid-Template



In einem 100 mL Stickstoffkolben wurde bei Raumtemperatur und unter Schutzgas 1,00 g (5,49 mmol) Natriumdiethylmalonat vorgelegt und in 15 mL Ethanol und 45 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe von 0,85 g (5,49 mmol) Phenacylchlorid (gelöst in 10 mL Toluol) wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der weiße

Feststoff für 120 Minuten bei 2500 g abzentrifugiert und der farbige Überstand verworfen. Der weiße Feststoff wurde so oft mit Toluol gewaschen, bis der Überstand farblos war. Der Feststoff wurde in Dichlormethan redispergiert und von der Dispersion einen Tropfen für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und energiedispersive Röntgenspektroskopie auf einen Silicium-Wafer getropft. Ein Teil der Dispersion wurde zur Partikelgrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung vermessen. Die restliche Dispersion wurde nochmals zentrifugiert und ein Teil im Vakuum für die Röntgenpulverdiffraktometrie und Elementaranalyse getrocknet. Der andere Teil wurde im Exsikkator an der Luft getrocknet. Ausbeute: 257 mg (4,39 mmol, 80 %)

## **6.6 Kalorimetrische Messungen**

In einem typischen Versuch wurde in einer dünnwandigen und annähernd zylindrischen Glasampulle mit 1 mL Fassungsvermögen ungefähr 350 mg der zu untersuchenden Probe eingewogen. Die Probeneinwaagen wurden an einer Mettler M5 Mikro Balanace Waage mit einer Genauigkeit von  $1\text{ }\mu\text{g}$  durchgeführt. Die Öffnung der Glasampulle wurde mit einem Silikon-Gummi-Stopfen verschlossen und von außen mit Paraffin abgedichtet. Danach wurde die gefüllte Glasampulle vorsichtig in den Halter der Apparatur, der gleichzeitig als Rührwerk diente, geklemmt. Der Halter wurde in den kalorimetrischen Glasreaktor gesteckt und mit dem Kalorimeterkopf verschraubt. Der Glasreaktor wurde mit 100 mL destillierten und entionisiertem Wasser (Leitfähigkeit,  $<0,1\text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$ ) aus einem Millipore-System gefüllt. Die kalorimetrische Einheit (Gefäß und Kopf) wurde in den Temperiermantel gesteckt und unter Rühren bei einer Geschwindigkeit von 400 rpm eingeschaltet. Dann wurde die Aufzeichnung der Temperatur der kalorimetrischen Lösung als Funktion der Zeit  $t$  aufgenommen. Das Experiment wurde gestartet, nachdem die Kontrolle

der Grundlinie ergab, dass der Wärmeübergang zwischen dem Behälter und dem Mantel konstant war. In der Regel war die anfängliche Temperatur ungefähr 200 mK niedriger als die Mantel-Temperatur. Nach der Temperaturaufzeichnung wurde das Gerät durch das Anlegen einer Spannung kalibriert. Dieser Schritt wurde vor und nach dem Brechen der Ampulle durchgeführt. Zwischen den Kalibrationen und dem Brechen der Glasampulle wurde jeweils eine Grundlinie aufgenommen. Dies galt der Überprüfung des konstanten Wärmeübergangs zwischen dem Behälter und dem Mantel.

## **6.7 Herstellung der Membranen**

4,90 mmol Polymer (0,50 g PDLLA; 2,31 g PSU) wurde in 10 ml Dichlormethan so lange gerührt, bis der Feststoff sich aufgelöst hat. Zu der Lösung wurden 0,50 g (8,56 mmol) nanoskaliges Natriumchlorid (PSU = 0,20 g (3,42 mmol)) zugegeben und die resultierende Dispersion für 30 Minuten gerührt.

Die Auftragung erfolgte nach dem Airbrush-, Spin- oder Dip-Coating-Verfahren (siehe 6.7.1, 6.7.2 und 6.7.3).

Nachdem der beschichtete Silicium-Wafer an der Luft getrocknet war, wurde das Templat unter Wasser herausgewaschen. Um die nun poröse Schicht vom Silicium-Wafer abzutragen, wurde dieser für fünf Minuten unter 65 °C warmes Wasser gehalten. Danach konnte die Membran vorsichtig mit einer Pinzette abgezogen werden

### **6.7.1 Airbrush-Verfahren**

Die Beschichtung erfolgte durch das Einfüllen von 1 mL der hergestellten PDLLA-Dispersion in dem Vorratsgefäß der Airbrush-Pistole und sofortiges

Versprühen auf den Silicium-Wafer. Der Druck wurde zwischen ein und drei bar variiert.

### **6.7.2 Spin-Coating**

Zur Beschichtung der Silicium-Wafer mittels Dip-Coating wurden 100  $\mu\text{L}$  der hergestellten Dispersion auf den Träger getropft und mit Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 50 rps und 300 rps abgeschieden.

### **6.7.3 Dip-Coating**

Für die Herstellung der Membranen mittels Dip-Coating wurde ein Silicium-Wafer (20 mm · 50 mm) 20 mm tief in die frisch hergestellte Dispersion mit einer Eintauchgeschwindigkeit von  $85 \text{ mm min}^{-1}$  eingetaucht. Der Wafer wurde für einen definierten Zeitraum (1 s, 10 s, 30 s, 60 s) in der Dispersionslösung gehalten und dann mit einer Austauschgeschwindigkeit von  $50 \text{ mm min}^{-1}$  herausgezogen.

## **6.8 Diffusionsexperimente**

Die Durchführung der Diffusionsexperimente erfolgte bei Raumtemperatur. Beide Glasgefäße des U-Rohrs wurden mit 50 mL destilliertem Wasser gefüllt und von den restlichen Lufteinschlüssen befreit und gerührt. Danach wurde ein Glasgefäß des U-Rohrs mit der zu untersuchenden Substanz versetzt und nach einer definierten Zeit Proben aus dem anderen Glasgefäß genommen. Die Auswertung erfolgte mittels UV-Vis Spektroskopie.

## 6.9 Messdaten

### 6.9.1 Lösungsenthalpie

Tabelle 6-2: Berechnete Lösungsenthalpie von NaCl

Probe NaCl_a: 120 nm				
Nr.	$m(\text{NaCl}) / \text{mg}$	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$	$n(\text{NaCl}) / n(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H^\circ / \text{J g}^{-1}$
1	350,04	0,0060736	911,2	70,073
2	349,97	0,0060724	911,4	70,488
3	349,56	0,0060653	912,4	70,213
Probe NaCl_b: 225 nm				
Nr.	$m(\text{NaCl}) / \text{mg}$	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$	$n(\text{NaCl}) / n(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H^\circ / \text{J g}^{-1}$
1	350,78	0,0060865	909,3	71,280
2	351,78	0,0061038	906,7	71,642
3	352,78	0,0061212	904,1	71,258
4	353,78	0,0061385	901,6	70,673
5	354,78	0,0061559	899,0	70,631
Probe NaCl_c: 1500 nm				
Nr.	$m(\text{NaCl}) / \text{mg}$	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$	$n(\text{NaCl}) / n(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H^\circ / \text{J g}^{-1}$
1	350,78	0,0060865	909,3	71,280
2	351,78	0,0061038	906,7	71,642
3	352,78	0,0061212	904,1	71,258
4	353,78	0,0061385	901,6	70,673
5	354,78	0,0061559	899,0	70,631

Tabelle 6-2: Berechnete Lösungsenthalpie von NaCl (Fortsetzung)

Probe NaCl_d: 30 $\mu\text{m}$				
Nr.	$m(\text{NaCl}) / \text{mg}$	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$	$n(\text{NaCl}) / n(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H^\circ / \text{J g}^{-1}$
1	350,97	0,0060898	908,8	72,336
2	350,00	0,0060729	911,3	72,317
3	349,59	0,0060658	912,4	72,664
4	350,93	0,0060891	908,9	72,762
Probe NaCl_e: 45 $\mu\text{m}$				
Nr.	$m(\text{NaCl}) / \text{mg}$	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$	$n(\text{NaCl}) / n(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H^\circ / \text{J g}^{-1}$
1	350,06	0,006074	911,1	72,658
2	350,76	0,0060861	909,3	72,439
3	349,83	0,0060700	911,7	72,474
Probe NaCl_f: 60 $\mu\text{m}$				
Nr.	$m(\text{NaCl}) / \text{mg}$	$n(\text{NaCl}) / \text{mol}$	$n(\text{NaCl}) / n(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta H^\circ / \text{J g}^{-1}$
1	349,94	0,0060719	911,4	72,948
2	350,11	0,0060748	911,0	72,894
3	350,37	0,0060794	910,3	72,712
4	351,2	0,0060938	908,2	72,748

## 6.9.2 Diffusionskoeffizienten

Tabelle 6-3: Berechnete Diffusionskoeffizienten der Diffusion von  $\text{KMnO}_4$  durch 2  $\mu\text{m}$  dicke PDLLA-Membranen mit einer Porenbedeckung von 13 % und 4 %

<b>13 % Porenbedeckung</b>					
Zeit / h	Konzentration Glasgefäß 1		Konzentration Glasgefäß 2		D / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	
1	0,00632	998	0,0000112	2	$6,28^{-13}$
20	0,00603	954	0,000294	46	$8,33^{-13}$
26	0,00594	939	0,000389	61	$9,29^{-13}$
43	0,00558	882	0,000748	118	$1,26^{-12}$
72	0,00518	818	0,00115	182	$8,83^{-13}$
144	0,00444	702	0,00189	298	$6,97^{-13}$

<b>4 % Porenbedeckung</b>					
Zeit / h	Konzentration Glasgefäß 1		Konzentration Glasgefäß 2		D / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	
72	0,00615	973	0,000174	27	$1,35^{-13}$
90	0,00608	961	0,000248	39	$2,35^{-13}$
116	0,00596	942	0,000366	58	$2,66^{-13}$
137	0,00588	929	0,000450	71	$2,38^{-13}$
161	0,00578	913	0,000552	87	$2,56^{-13}$

Tabelle 6-4: Berechnete Diffusionskoeffizienten der Diffusion von  $\text{KMnO}_4$  durch 500 nm und 2  $\mu\text{m}$  dicke PSU-Membranen mit einer Porenbedeckung von 4 %

<b>500 nm</b>					
Zeit / h	Konzentration Glasgefäß 1		Konzentration Glasgefäß 2		D / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	
20	0,00628	992	0,0000483	8	$3,37^{-14}$
25	0,00626	989	0,0000699	11	$6,10^{-14}$
43	0,00618	977	0,000144	23	$5,82^{-14}$
75	0,00610	964	0,000229	36	$3,80^{-14}$
80	0,00607	959	0,000257	41	$8,09^{-14}$
148	0,00586	927	0,000465	73	$4,45^{-14}$
177	0,00578	914	0,000547	86	$4,27^{-14}$
<b>2 <math>\mu\text{m}</math></b>					
Zeit / h	Konzentration Glasgefäß 1		Konzentration Glasgefäß 2		D / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	mol $\text{L}^{-1}$	mg $\text{L}^{-1}$	
19	0,00633	1000	0	0	0
24	0,00633	1000	0	0	0
44	0,00630	996	0,0000266	4	$7,43^{-14}$
74	0,00629	994	0,0000386	6	$2,24^{-14}$
81	0,00628	993	0,0000445	7	$4,78^{-14}$
149	0,00625	987	0,0000807	13	$3,00^{-14}$
178	0,00623	985	0,0000976	15	$3,30^{-14}$



Tabelle 6-5: Berechnete Diffusionskoeffizienten der Diffusion von Uranin und Rhodamin 6G durch 500 nm dicke PSU-Membranen mit einer Porenbedeckung von 4 %

<b>Uranin</b>					
Zeit / h	Konzentration Glasgefäß 1		Konzentration Glasgefäß 2		D / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	mol L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	
2	0,00266	999,63	0,0000010	0,37	$1,64 \cdot 10^{-14}$
20	0,00264	993	0,0000185	7	$3,24 \cdot 10^{-14}$
42	0,00261	983	0,0000442	17	$3,92 \cdot 10^{-14}$
115	0,00252	949	0,0001356	51	$4,23 \cdot 10^{-14}$

<b>Rhodamin 6G</b>					
Zeit / h	Konzentration Glasgefäß 1		Konzentration Glasgefäß 2		D / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
	mol L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mol L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	
15	0,00198	995	0,000109	5	$3,09 \cdot 10^{-14}$
28	0,00187	990	0,000216	10	$3,67 \cdot 10^{-14}$
57	0,00162	978	0,000465	22	$4,05 \cdot 10^{-14}$
128	0,000971	947	0,00112	53	$5,00 \cdot 10^{-14}$

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Schmid, *Chem. unserer Zeit* **2005**, 39, 8.
- [2] P. Poizot, S. Laruelle, S. S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nature* **2000**, 407, 496.
- [3] G. Schön, U. Simon, *Colloid. Polym. Sci.* **1995**, 273, 101.
- [4] K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 168.
- [5] A. Kawabata, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, 3, 9.
- [6] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1770.
- [7] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Châtelain, W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 4067.
- [8] M. T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1084.
- [9] R. J. Gehr, R. W. Boyd, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1807.
- [10] M. Maillard, S. Giorgio, M.-P. Pileni, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1084.
- [11] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, M. Broyer, *Phys. Rev.* **1998**, 57, 1963.
- [12] P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, 12, 788.
- [13] T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, K. Hirao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 4947.
- [14] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott, *Biol. unserer Zeit* **2004**, 34, 290.
- [15] D. Frick, H. K. Pulker, *Vak. Forsch. Prax.* **2006**, 18, 16.
- [16] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2002**.
- [17] T. Hofmann, *Chem. unserer Zeit* **2004**, 38, 24.
- [18] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseevi, *Nature* **1996**, 384, 621.
- [19] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1935**, 68, 1682.

- [20] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1362.
- [21] D. Mijatovic, J. C. T. Eijkel, A. van den Berg, *Lap Chip* **2005**, 5, 492.
- [22] Sabatier, *Jnl. Publ. Pol.* **1986**, 6, 21.
- [23] C. Raab, M. Simkó, M. Fiedeler, A. Nentwich, A. Gázsó, *nano trust dossiers* **2008**, 6, 1.
- [24] J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 2341.
- [25] D. H. Napper, *Polymeric stabilization of colloidal Dispersion*, Academic Press, London, **1983**.
- [26] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, 47, 2217.
- [27] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3 ed., Springer Verlag, Heidelberg, **2007**.
- [28] B. Alberts, *Molecular biology of the cell*, 4 ed., Garland Science, New York, **2002**.
- [29] M. T. Madigan, *Brock Biology of Microorganism, Vol. 10*, Prentice Hall, New Jersey, **2002**.
- [30] D. Voet, *Biochemistry*, Wiley, New York, **2002**.
- [31] S. K. Chakarvarti, J. Vetter, *Radiat. Meas.* **1998**, 29, 149.
- [32] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [33] S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Chapman and Hall, London, **1987**.
- [34] S. Ripperger, *Mikrofiltration mit Membranen: Grundlagen, Verfahren, Anwendungen*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1992**.
- [35] *Handbuch zur Airbrush-Pistole HP410, Version 08/06, Best.-Nr. 232604*, Conrad Elektronik.
- [36] A. M. Gañán-Calvo, J. Barrero, *J. Aerosol Sci.* **1999**, 1, 117.
- [37] A. H. Lefebvre, *Atomization and Sprays*, Hemisphere Publishing Corporation, **1989**.

- [38] L. Cui, Y. Ding, X. Li, Z. Wang, Y. Han, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 2038.
- [39] D. Bornside, C. Macosko, L. Scriven, *J. Imaging Technol.* **1987**, 13, 122.
- [40] H. Dislich, E. Hussmann, *Thin Solid Films* **1981**, 77, 129.
- [41] G. Schell, Korrosionsschutzschichten für Dieselpartikelfilter aus Cordierit zur Erhöhung der thermochemischen Belastbarkeit, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe), **2010**.
- [42] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, *Thin Solid Films* **1991**, 201, 97.
- [43] L. Landau, B. Levich, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **1942**, 17, 42.
- [44] L. E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1988**, 121, 717.
- [45] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. Schunk, G. C. Frye, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147-148, 424.
- [46] S. F. Kistler, P. M. Schweizer, *Liquid Film Coating*, 1 ed., Chapman & Hall, London, **1997**.
- [47] E. Koppel, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 4814.
- [48] R. H. Müller, R. Schumann, *Teilchengrößenbestimmung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1996**.
- [49] N. M. Renevieru, V. A. Fox, D. G. Teer, J. Hampshire, *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 127, 24.
- [50] F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chem. unserer Zeit* **2007**, 41, 38.
- [51] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6 ed., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [52] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [53] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [54] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, Gerog Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.

- [55] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [56] G. Jander, E. Blasius, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 14 ed., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [57] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1973**.
- [58] M. Wilson, K. Kannangaram, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, *Nanotechnology, Basic Science and Emerging Technologies*, Chapman and Hall/CRC, Florida, **2002**.
- [59] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [60] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [61] R. D. Chambers, T. Nakano, T. Okazoe, G. Sandford, *J. Fluorine Chem.* **2009**, 130, 792.
- [62] Y. Takeuchi, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 105, 215.
- [63] Z. L. Baskin, E. S. Shabalin, E. S. Vyrasheikin, S. A. Dedov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, 79, 527.
- [64] D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2010**, 131, 1071.
- [65] T. Okazoe, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2009**, 85, 276.
- [66] R. D. Chambers, *J. Fluorine Chem.* **2010**, 131, 665.
- [67] W. K. Hagemann, *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 4359.
- [68] C. D. Murphy, B. R. Clark, J. Amadio, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2009**, 84, 617.
- [69] R. Bujok, M. Makosza, *J. Fluorine Chem.* **2005**, 126, 209.
- [70] S. G. DiMagno, H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2050.
- [71] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 308.
- [72] R. Filler, *Studies in Organic Chemistry, Vol. 48*, Elsevier, New York, **1993**.

- [73] R. L. Powell, in *Methods of Organic Chemistry, Vol. E10a*, 4 ed., Houben-Weyl, **1999**.
- [74] R. D. Chambers, A. M. Kenwright, M. Parsons, G. Sandford, J. S. Moilliet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2190.
- [75] R. D. Chambers, D. Holling, A. J. Rees, G. Sandford, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *119*, 81.
- [76] R. D. Chambers, M. A. Fox, G. Sandford, J. Trmcic, A. Goeta, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 29.
- [77] B. Baasner, H. Hagemann, J. C. Tatlow, *Organofluorine Compounds*, Thieme, Stuttgart, **2000**.
- [78] R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2896.
- [79] Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261.
- [80] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244.
- [81] G. Sankar, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1737.
- [82] R. D. Chambers, M. Parsons, G. Sandford, R. Bowden, *Chem. Commun.* **2000**, 959.
- [83] M. Noel, V. Suryanarayanan, S. Chellamal, *J. Fluorine Chem.* **1997**, *83*, 31.
- [84] V. M. Vlaskov, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *61*, 193.
- [85] J. A. Wilkinson, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 505.
- [86] L. Subramanian, R. Siegemund, in *Methods of Organic Chemistry, Vol. E10a*, 4 ed., Houben-Weyl, **1999**.
- [87] D. W. Kim, C. E. Song, D. Y. Chi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4281.
- [88] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. A. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619.
- [89] J. H. Clark, J. Hyde, D. K. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 791.

- [90] J. H. Clark, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 429.
- [91] W. W. Wilson, K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.* **1990**, 47, 117.
- [92] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 299.
- [93] D. Landini, A. Maia, A. Rampoldi, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 328.
- [94] C. Rieux, B. Langlois, R. Gallo, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. 2* **1990**, 310, 25.
- [95] A. G. Gilicinski, G. P. Pez, R. G. Syvret, G. S. Lal, *J. Fluorine Chem.* **1992**, 59, 157.
- [96] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3 ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [97] N. Ishikawa, T. Kitazume, T. Yamazaki, Y. Mochida, T. Tatsuno, *Chem. Lett.* **1981**, 10, 761.
- [98] T. Ando, J. Yamawaki, T. Kawate, S. Sumi, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 2504.
- [99] J. E. Meyer, L. Helmholz, *Z. Phys.* **1932**, 62, 19.
- [100] T. Annen, Herstellung von porösen Polymeren durch Verwendung von nanoskopischen Alkalimetallhalogeniden und überkritischem Kohlendioxid, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (Essen), **2009**.
- [101] T. Annen, M. Epple, *Dalton Trans.* **2009**, 44, 9731.
- [102] H. Krauch, W. Kunz, *Reaktionen der organischen Chemie*, 6 ed., Wiley-VCH, Heidelberg, **1997**.
- [103] M. Hudlicky, *J. Fluorine Chem.* **1985**, 25, 461.
- [104] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1986**.
- [105] A. Fábíán, F. Ruff, Ö. Farkas, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 988.
- [106] V. Gutmann, *Electrochim. Acta* **1976**, 21, 661.
- [107] U. Mayer, V. Gutmann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1975**, 17, 189.

- [108] M. E. Wise, G. Biskos, S. T. Martin, L. M. Russel, P. R. Buseck, *Aerosol Sci. Technol.* **2005**, 39, 849.
- [109] L. M. Russel, Y. Ming, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 311.
- [110] Z. Wang, S. M. King, E. Freney, T. Rosenoern, M. L. Smith, Q. Chen, M. Kuwata, E. R. Lewis, U. Pöschl, W. Wang, P. R. Buseck, S. T. Martin, *Aerosol Sci. Technol.* **2010**, 44, 939.
- [111] K. Park, J.-S. Kim, A. L. Miller, *J. Nanopart. Res* **2008**, 11, 175.
- [112] R. McGraw, E. R. Lewis, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 194705.
- [113] G. Biskos, A. Malinowski, L. M. Russell, P. R. Buseck, S. T. Martin, *Aerosol Sci. Technol.* **2006**, 40, 97.
- [114] G. Biskos, L. M. Russel, P. R. Buseck, S. T. Martin, *Geophys. Res. Lett.* **2006**, 33, L07801.
- [115] E. Doehne, *Microchim. Acta* **2006**, 155, 45.
- [116] G. Biskos, D. Paulsen, L. M. Russel, P. R. Buseck, S. T. Martin, *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 4633.
- [117] A. Alshawa, O. Dopfer, C. W. Harmon, S. A. Nizkorodov, U. J. S., *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7678.
- [118] M. E. Wise, K. J. Baustian, T. Koop, M. A. Freedman, E. J. Jensen, M. A. Tolber, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2011**, 11, 23139.
- [119] A. Lähde, J. Raula, E. Kaupinnen, *J. Nanopart. Res.* **2008**, 10, 121.
- [120] C. Paal, G. Kühn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 51.
- [121] C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1436.
- [122] C. Paal, G. Kühn, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 2859.
- [123] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 4 ed., B. G. Teubner, Wiesbaden, **2004**.
- [124] S. P. Pinho, E. A. Macedo, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 50, 29.
- [125] P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **1985**, 38, 231.
- [126] E. Kirkova, R. Nikolaeva, *Cryst. Res. Technol.* **1971**, 6, 741.



- [127] A. Singh, S. Chakraborty, B. Ganguly, *Langmuir* **2007**, 23, 5406.
- [128] A. Singh, M. K. Kesharwani, B. Ganguly, *Cryst. Growth, Des.* **2008**, 9, 77.
- [129] J. B. L. Rome de l'Isle, *Crystallographie*, Paris, **1783**.
- [130] N. Radenovic, W. van Enkevort, D. Kaminski, M. Heijna, E. Vlieg, *Surf. Sci.* **2005**, 599, 196.
- [131] N. Radenovic, W. van Enkevort, P. Verwer, E. Vlieg, *Surf. Sci.* **2003**, 523, 307.
- [132] D. G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, 21, 793.
- [133] D. G. Archer, D. R. Kirklin, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47, 33.
- [134] E. Djamali, J. W. Cobble, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 2398.
- [135] E. Colin, W. Clarke, D. N. Glew, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14, 489.
- [136] K. S. Pitzer, J. C. Pelper, R. H. Busey, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, 13, 1.
- [137] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **1996**.
- [138] S. A. Jenekhe, X. L. Chen, *Science* **1999**, 283, 372.
- [139] D. K. Yi, D. Y. Kim, *Nano Lett.* **2003**, 3, 207.
- [140] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
- [141] S. Walheim, E. Schaffer, J. Mlynek, U. Steiner, *Science* **1999**, 283, 520.
- [142] M. F. Rubner, J. D. Mendelsohn, J. A. Hiller, *Nat. Mater.* **2002**, 1, 59.
- [143] M. Ibn-Elhaj, M. Schadt, *Nature* **2001**, 410, 796.
- [144] N. Maruyama, T. Koito, J. Nishida, T. Sawadaishi, X. Cieren, K. Ijio, O. Karthaus, M. Shimomura, *Thin Solid Films* **1998**, 327-239, 854.
- [145] T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S. I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, M. Shimomura, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, 10, 141.
- [146] T. Nishikawa, J. Nishida, R. Ookura, S. I. Nishimura, S. Wada, T. Karino, M. Shimomura, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, 8-9, 495.

- [147] O. Karthaus, N. Maruyama, X. Cieren, M. Shimomura, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Langmuir* **2000**, *16*, 6071.
- [148] T. Nishikawa, R. Ookura, J. Nishida, K. Arai, J. Hayashi, J. Kurono, T. Sawadaishi, M. Hara, M. Shimomura, *Langmuir* **2002**, *18*, 5734.
- [149] M. Shimomura, K. Ijio, M. Tanaka, H. Yabu, *Langmuir* **2003**, *19*, 6297.
- [150] T. Nishikawa, M. Nonomura, K. Arai, J. Hayashi, T. Sawadaishi, Y. Nishiura, M. Hara, M. Shimomura, *Langmuir* **2003**, *19*, 6193.
- [151] H. Xu, W. A. Goedel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4842.
- [152] C. Barth, M. C. Gonçalves, A. T. N. Pires, J. Roeder, B. A. Wolf, *J. Membr. Sci.* **2000**, *169*, 287.
- [153] M. A. Aroon, A. F. Ismail, M. M. Montazer-Rhamati, T. Matsuura, *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *72*, 194.
- [154] H. Hugl, R. Dhein, *Makromol. Chem* **1993**, *69*, 141.
- [155] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [156] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682.
- [157] O. D. Velev, A. M. Lenhoff, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, *5*, 56.
- [158] O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, *Nature* **1997**, *389*, 447.
- [159] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538.
- [160] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802.
- [161] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, *283*, 963.
- [162] M. Yoshida, M. Asano, T. Suwa, N. Reber, R. Spohr, R. Katakai, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 757.
- [163] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, C. E. Ford, *Science* **1992**, *258*, 783.

- [164] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, 290, 2126.
- [165] V. Z. H. Chan, J. Hoffman, V. Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R. D. Miller, E. L. Tomas, *Science* **1999**, 286, 1716.
- [166] W. A. Goedel, in *Nachr. Chem., Vol. 54*, Wiley, **2006**.
- [167] F. Yan, W. A. Goedel, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1622.
- [168] H. Xu, W. A. Goedel, *Langmuir* **2002**, 18, 2363.
- [169] J. Gehmling, A. Brehm, *Grundoperationen - Lehrbuch der technischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [170] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85 ed., CRC, Boca Raton Florida, **2004**.
- [171] J. H. Kim, J. Jang, W.-C. Zin, *Langmuir* **2000**, 16, 4064.
- [172] U. Siemann, *Thermochim. Acta* **1985**, 85, 513.
- [173] W. Becker, D. Braun, *Kunststoff-Handbuch*, Carl Hanser Verlag, München, **1994**.
- [174] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of solgel processing*, Academic Press, Boston, **1990**.
- [175] A. Rostek, D. Mahl, M. Epple, *J. Nanopart. Res.* **2011**, 13, 4809.
- [176] A. Nabe, E. Staude, G. Belfort, *J. Membr. Sci.* **1997**, 133, 57.
- [177] K. S. Kim, K. H. Lee, K. Cho, C. E. Park, *J. Membr. Sci.* **2002**, 199, 135.
- [178] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**.
- [179] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, 549.
- [180] T. B. Marder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8116.
- [181] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.

## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungen

A	Fläche
Ar	Aryl
dep	Diethylphthalat
$\Delta H$	Enthalpieänderung
Diglyme	Diglycoldimethylether
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FITC-BSA	Fluorescein isothiocyanate labelled bovine serum albumin
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
$J$	NMR-Kopplungskonstante
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NP	Nanopartikel
PDI	Polydispersitätsindex
PDLLA	Poly( <i>D,L</i> -)lactid
Ph	Phenyl

ppm	parts per million
PSU	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rps	revolutions per second
RT	Raumtemperatur
$\sigma$	Standardabweichung
S <sub>N</sub> 2	nukleophile Substitution 2. Ordnung
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSF	Trimethylsilylfluorid
UV	Ultraviolett
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

## 8.2 Publikationen

### Paper

- [1] S. Range, D. F.-J. Piesik, S. Harder, "Binuclear Magnesium, Calcium and Zinc Complexes Based on Bis(salicylaldimine) Ligands with Rigid Bridges", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3442-3451.
- [2] D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, "Bimetallic Calcium and Zinc Complexes with Bridged  $\beta$ -Diketimate Ligands: Investigations on Epoxide/CO<sub>2</sub> Copolymerization", *Organometallics*, **2008**, 27, 6178-6187.
- [3] D. F.-J. Piesik, R. Stadler, S. Range, S. Harder, "Binuclear Magnesium, Calcium, and Zinc Complexes Based on Nitrogen–Nitrogen-Coupled Salicylaldimate and  $\beta$ -Diketimate Ligands", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3569-3576.
- [4] S. Range, M. Epple, "Alte und neue Katalysatoren für Ammoniak- und Methanolsynthese", *PdN Chemie in der Schule*, **2011**, 60, 5-7.

### Poster

- [5] S. Range, D. F.-J. Piesik, S. Harder, "*Bimetallic Catalysts for Homo- and Co-Polymerization of Cyclic Ethers*", Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference – NCCC IX, Noordwijkerhout, Netherlands, March, **2008**.
- [6] S. Range, S. Harder, "*Binuclear Magnesium, Calcium and Zinc Complexes for Homo- and Co-Polymerization of Cyclic Ethers*", 23<sup>rd</sup> International Conference on Organometallic Chemistry – ICOMC 2008, Rennes, France, July, **2008**.

- [7] S. Range, S. Harder, “*Syntheses and Structures of Lanthanide Complexes with Novel Sterically Demanding Bisamidoborane Ligands*”, European Association for Chemical and Molecular Sciences – EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, Göteborg, Sweden, June, **2009**.
- [8] D. F.-J. Piesik, J. Spielmann, S. Range, “*Convenient Synthesis and Early Main Group Metal Chemistry of a New Bora-Amidinate Ligand*”, European Association for Chemical and Molecular Sciences - EuCheMS Conference on Organometallic Chemistry, Göteborg, Sweden, June, **2009**.
- [9] S. Range, J. Spielmann, D. F.-J. Piesik, S. Harder, “*Investigations of a Novel Bora-Amidinate Ligand in Lanthanide Chemistry*”, 7<sup>th</sup> International Conference on *f*-Elements - 7 ICfE 2009 (incorporating XXII. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae 2009, Cologne, Germany, August, **2009**.

### **8.3 Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten



Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht  
enthalten

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht  
enthalten

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Synthese und Charakterisierung von nanoskaligen  
Alkalimetallhalogeniden und deren Anwendung zur  
Herstellung poröser Polymermembranen“**

eigenständig verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe. Des Weiteren erkläre ich, dass ich die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe.

Sven Range

## **Danksagung**

Als erstes möchte ich mich bei **Herrn Prof. Dr. Matthias Eppe** für die Betreuung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken. Die vielen Ratschläge und die ausgiebigen fachlichen Diskussionen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Des Weiteren möchte ich mich bei **Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht** für die Übernahme des Koreferats bedanken.

**Herrn Prof. Dr. Hermann-Josef Frohn** danke ich für die anregenden Diskussionen betreffend der Fluorchemie.

**Herrn Prof. Dr. Manuel de Piedade** danke ich für den angenehmen Aufenthalt in Lissabon und die Auswertung der kalorimetrischen Daten.

Mein Dank gilt auch **Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz** für die Erlaubnis der Nutzung der Glove-Box und Schlenkzentrifuge.

**Herrn Dr. Wolfgang Meyer-Zaika** danke ich für die zahlreichen wissenschaftlichen sowie nichtwissenschaftlichen Diskussionen.

Mein weiterer Dank gilt:

**Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Gündel-Graber** für die Einweisung am Pulverdiffraktometer sowie zahlreiche Messungen.

**Herrn Dipl.-Ing. Smail Boukercha** für die Einweisung und die Hilfestellung am Rasterelektronenmikroskop.

**Frau Ursula Giebel** für die Einweisung am 300 MHz-NMR-Spektrometer und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft bei technischen Problemstellungen mit diesem Gerät.

**Frau Carola Fischer** für die Anfertigung von zahlreichen technischen Raffinessen.

**Frau Veronika Hiltenkamp** sowie **Frau Kerstin Brauner** für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Sämtlichen **Kollegen und Kolleginnen** im Arbeitskreis, für die angenehme Atmosphäre.

Weiter möchte ich **Herrn Dr. Frank Buch**, **Herrn Dr. Lars Orzechowski**, **Herrn Dr. Dirk Piesik**, **Herrn Dr. Christian Ruspig** und **Herrn Dr. Jan Spielmann** für die moralische Unterstützung sowie für die permanente Hilfsbereitschaft und alles nicht die Chemie Betreffende danken.

Last but not least: meiner **Familie**.